

N° D'ORDRE

769

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Emmanuel DOUMER

Professeur à la Faculté de Médecine de Lille

1^{re} THÈSE.—RECHERCHES SUR LES POUVOIRS RÉFRINGENTS MOLÉCULAIRES
D'UN CERTAIN NOMBRE DE SELS.

2^e THÈSE.—PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 *Octobre* 1892, devant la Commission d'examen.

MM. FRIEDEL, *Président*
LIPPMANN, } *Examineurs.*
BOUTY, }

SANCERRE

TYPOGRAPHIE-LITHOGRAPHIE MICHEL PIGELET

1892



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552010_0012

N° D'ORDRE

769

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Emmanuel DOUMER

Professeur à la Faculté de Médecine de Lille

1^{re} THÈSE.—RECHERCHES SUR LES POUVOIRS RÉFRINGENTS MOLÉCULAIRES
D'UN CERTAIN NOMBRE DE SELS.

2^e THÈSE.—PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19^{de} Dec^r 1892, devant la Commission d'examen.

MM. FRIEDEL, *Président*
LIPPMANN, } *Examineurs.*
BOUTY, }

SANCERRE

TYPOGRAPHIE-LITHOGRAPHIE MICHEL PIGELET

1892

ACADÉMIE DE PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

	MM.	
DOYEN.	DARBOUX, Professeur.	Géométrie supérieure.
PROFESSEURS HONORAIRES	PASTEUR.	
	DUCHARTRE.	
	DE LACAZE-DUTIERS.	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	HERMITE	Algèbre supérieure.
	TROOST.	Chimie.
	FRIEDEL	Chimie organique.
	TISSERAND	Astronomie.
	LIPPMANN.	Physique.
	HAUTEFEUILLE.	Minéralogie.
	BOUTY	Physique.
	APPELL	Mécanique rationnelle.
	DUCLAUX.	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ	Mécanique physique et expérimentale.
PROFESSEURS.	PICARD	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	POINCARÉ.	Calcul des probabilités, Physique mathématiques.
	YVES DELAGE.	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	BONNIER	Botanique.
	DASTRE	Physiologie.
	DITTE	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS	Géologie.
	GIARD.	Evolution des êtres organisés.
	N	Astronomie.
PROFESSEURS ADJOINTS.	WOLF	Physique céleste.
	CHATIN	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	JOLY.	Chimie.
SECRÉTAIRE.	PHILIPPON	

PREMIÈRE THÈSE

RECHERCHES

SUR LES

POUVOIRS RÉFRINGENTS MOLÉCULAIRES

D'UN CERTAIN NOMBRE DE SELS

HISTORIQUE — INTRODUCTION

Quoique les déterminations d'indices de sels et de dissolutions salines aient été l'objet d'un très grand nombre de travaux, il n'a été fait jusqu'ici que fort peu de recherches dans le but spécial de déterminer les relations qui existent entre les pouvoirs réfringents et les poids moléculaires des sels. En effet, toutes les recherches relatives aux pouvoirs réfringents des dissolutions salines peuvent se ranger sous quatre chefs principaux :

1° Les unes ont eu pour but de voir si les sels et les dissolutions suivent ou non la loi de Biot et Arago

(Pichot ⁽¹⁾, Dale et Gladstone ⁽²⁾, Fouqué ⁽³⁾, Schrauff ⁽⁴⁾, Wullner ⁽⁵⁾, etc.).

2° D'autres ont été entreprises pour savoir si les dissolutions suivent la loi des mélanges gazeux (Pichot ⁽¹⁾, Dale et Gladstone ⁽²⁾, Forthomme ⁽⁶⁾, Fouqué ⁽³⁾ etc.

3° D'autres l'ont été dans l'espoir de trouver les éléments nécessaires au calcul des équivalents de réfraction des corps simples qui entrent dans la composition des sels (Dale et Gladstone ⁽⁷⁾, Gladstone ⁽⁸⁾, Haagen ⁽⁹⁾, Kanonnikow ⁽¹⁰⁾).

4° Quelques-unes enfin ont eu spécialement pour but de découvrir une relation entre les pouvoirs réfringents et les équivalents ou les poids moléculaires des sels (Beer et Kremers ⁽¹¹⁾, Kremers ⁽¹²⁾, B. Walter ⁽¹³⁾).

Quoique le présent travail appartienne plus particulièrement à cette dernière catégorie de recherches, il présente avec les trois premières des relations si étroites qu'il me paraît utile de rappeler brièvement l'ensemble des résultats acquis sur les pouvoirs réfringents des dissolutions salines.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. XLVIII; 1859.

⁽²⁾ *Philosophical transactions*; 1858.

⁽³⁾ *Annales de l'Observatoire*, t. IX.

⁽⁴⁾ *Poggendorff's Annalen*, t. CXVI, CXVIII, CXIX.

⁽⁵⁾ *Poggendorff's Annalen*; t. CXXXIII.

⁽⁶⁾ *Annales de Chimie et de Physique*; 3^e série, t. IX.

⁽⁷⁾ *Loc. cit.*

⁽⁸⁾ *Philosophical Magazine*, t. XXXVI.

⁽⁹⁾ *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie*, 1867.

⁽¹⁰⁾ *Journal des Russischen Chemischen Gesellschaft*, t. 16.

⁽¹¹⁾ *Poggendorff's Annalen*, t. CI.

⁽¹²⁾ *Poggendorff's Annalen*, 1857.

⁽¹³⁾ *Wiedemann's Annalen*, 1889.

De tous les travaux faits jusqu'à ce jour il résulte que les dissolutions salines, quelle que soit l'expression du pouvoir réfringent que l'on adopte $\left(\frac{n^2-1}{d}, \frac{n-1}{d}, \frac{A^2-1}{d}, \frac{A-1}{d}, \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}, \frac{A^2-1}{A^2+2} \cdot \frac{1}{d}\right)$, ne suivent pas d'une façon rigoureuse la loi de Biot et Arago. Mais les variations de ces différentes expressions ne sont pas, pour une même dissolution, de même grandeur; elles sont respectivement plus fortes pour les expressions en n que pour celles dans lesquelles entre la constante A de la formule de Cauchy; il semblerait même que la loi exprimée par $\frac{A-1}{d} = \text{constante}$, ou bien $\frac{A^2-1}{A^2+2} \cdot \frac{1}{d} = \text{const.}$, loi considérée comme approchée, puisse s'appliquer aux dissolutions d'une manière très satisfaisante. L'accord paraît être fait, à ce sujet, entre les physiciens.

Il n'en est pas de même au sujet de la loi des mélanges. En effet, tandis que pour les uns (Dale et Gladstone, Pichot, Forthomme) cette loi serait applicable aux dissolutions salines, et que, par conséquent, le pouvoir réfringent d'un sel, pris dans différents états de dilution, serait un nombre constant, pour d'autres, au contraire (Fouqué, Damien ⁽¹⁾), cette loi ne leur serait pas applicable, c'est-à-dire que le pouvoir réfringent du sel varierait avec la dilution. On verra par la suite que les résultats de mes recherches confirment, en général, cette dernière opinion.

Mais de ce que la loi des mélanges n'est pas applicable aux dissolutions salines, il ne s'en suit pas qu'on ne puisse calculer le pouvoir réfringent d'un sel dissous pris dans un état déterminé et bien défini de dilution. C'est précisément en se basant sur la possibilité d'un pareil calcul, et en étendant, en outre, aux sels la loi

(¹) *Thèse pour le doctorat ès-sciences*. Paris, 1881.

des pouvoirs réfringents moléculaires des corps conjugués (loi de Berthelot) que quelques physiciens (Dale et Gladstone, Gladstone, Haagen, Kanonnikow) ont tenté de déterminer les *équivalents de réfraction* des éléments chimiques ⁽¹⁾. Quoique les équivalents de réfraction attribués au même élément par ces différents physiciens soient loin d'avoir toujours la même valeur, les recherches de cette nature n'en ont pas moins été fécondes en résultats inattendus et intéressants. Sans parler en effet des applications si remarquables qu'en ont fait et qu'en font encore les chimistes à l'étude de la constitution des composés organiques, applications qui n'ont aucun rapport avec la nature de ce travail, ne sait-on pas que Gladstone d'une part, Kanonnikow de l'autre, ont signalé des relations curieuses entre les équivalents réfractionnaires des éléments et les familles chimiques de ces derniers. Il est vrai qu'il faut s'empresser d'ajouter que les conclusions de ces auteurs sont incompatibles dans une certaine mesure, car alors que pour Gladstone les éléments du groupe du calcium, par exemple, ont des équivalents de réfraction dont la moyenne est sensiblement double de celle des équivalents réfractionnaires des éléments qui appartiennent au groupe du sodium, pour Kanonnikow, au contraire, les équivalents de réfraction des éléments de différentes familles chimiques constituent de véritables séries parallèles et croissent dans chacune de ces séries à peu près comme les poids moléculaires. Ces divergences tiennent en partie à ce que les pou-

⁽¹⁾ On sait que l'on appelle *équivalent de réfraction* d'un élément le produit du pouvoir réfringent de cet élément par le poids moléculaire de ce dernier : $\frac{n-1}{d} P_m$

voirs réfringents des sels varient avec le degré de dilution ; elles tiennent aussi sans doute à ce que l'équivalent réfractionnaire d'un élément dépend des liaisons que possède cet élément dans la molécule, et de la molécule elle-même.

Aucun des physiciens dont je viens de résumer les travaux n'a signalé de relations entre les poids moléculaires et les pouvoirs réfringents des sels ou, du moins, ceux qui paraissent avoir cherché des relations de ce genre (Fouqué) n'en ont trouvé aucune. Ce sont Kremers et Beer d'abord, Kremers seul ensuite, qui ont eu, les premiers, le mérite d'entrevoir quelques relations de ce genre. Ces physiciens ont montré que, pour les composés halogènes, appartenant au même type chimique, les indices des dissolutions aqueuses croissent avec le poids moléculaire ; qu'il en est de même si, au lieu des indices, on considère les pouvoirs réfringents. Les déterminations de ces auteurs n'ont porté que sur les chlorures, bromures, iodures des métaux alcalins, alcalino-terreux et terreux (lithium, sodium, potassium, calcium, strontium, baryum, magnésium, zinc, cadmium), et ont été rapportées, non pas aux titres, mais aux poids de sels dissous dans le même poids d'eau. C'est là une faute que n'a pas commise B. Walter ; aussi ce physicien est-il arrivé à d'autres résultats bien plus précis que ceux de Kremers et Beer. M. B. Walter a, en effet, conclu, tant de ses déterminations propres que de déterminations faites antérieurement par Wüllner, Boermer, Hoffmann, etc..., et portant en tout sur 18 sels, que la valeur de l'expression $\frac{n - n_0}{p}$ dans laquelle le numérateur est la différence des indices de la dissolution et de l'eau, et le dénominateur le titre de la dissolution est constante pour un même sel quelque soit l'état de dilution de la dissolution. La constance

est cependant loin d'être parfaite et pour quelques sels (azotate de baryum, par exemple) les variations ne peuvent pas être négligées. Mais pour une première approximation ces résultats ne laissent pas d'être très intéressants. Cet auteur a, en outre remarqué que pour tous les sels ne contenant qu'un seul atome de lithium, sodium, potassium, les valeurs de l'expression $\frac{n - n_0}{p}$ sont inversement proportionnelles aux poids moléculaires et que, par conséquent, pour ces sels $\frac{n - n_0}{p} P_m$ est un nombre constant. Pour d'autres sels (carbonates, sulfates, oxalates neutres de sodium et de potassium), sels qui contiennent tous deux atomes d'éléments métalliques, ces produits, encore tous égaux entre eux, ont précisément une valeur double du produit correspondant à la première catégorie des sels ; enfin pour quelques autres sels (chlorure de cuivre, sulfate de cuivre, sulfate de protoxyde de fer, azotate de baryum, azotate de strontium ⁽¹⁾), ce produit a une valeur sensiblement triple.

Quelque remarquables que soient ces derniers faits il ne ressort de leur ensemble, pas plus d'ailleurs que des autres travaux que je viens de rappeler, aucune relation nette et générale entre les pouvoirs réfringents et la valence de la partie métallique des sels. Or, longtemps avant la publication des travaux de M. B. Walter, je m'étais demandé ce que devient le pouvoir réfringent d'un sel lorsqu'on prend ce sel en dissolution étendue ou du moins dans un état tel de dilution qu'il soit comparable au gaz au point de vue de l'écar-

(1) C'est à tort que cet auteur signale l'azotate de plomb comme rentrant dans ce groupe. Cette erreur provient de ce qu'il a pris un poids moléculaire de ce sel erroné (261 au lieu de 331).

tement des molécules, et j'avais entrepris des recherches dans ce sens. Ne sait-on pas en effet que c'est dans un pareil état que les corps présentent des relations si remarquablement simples pour d'autres phénomènes de la physique ? Sans parler des lois d'Avogadro et de Gay-Lussac, ne sait-on pas en effet que Van t'Hoff, M. Bouty et M. Raoult sont arrivés à la constatation de lois très simples et à de curieuses remarques sur la constitution des corps par l'étude des phénomènes osmotiques, des conductibilités électriques et des abaissements du point de congélation de l'eau que produisent ou que possèdent les corps solubles pris en dissolutions très étendues ? Dans l'ignorance à peu près absolue dans laquelle nous sommes des causes de la réfraction, il était légitime de se demander si l'étude de la réfraction des dissolutions salines étendues ne conduirait pas à des résultats nouveaux et intéressants. C'est dans la pensée qu'il en serait peut-être ainsi que j'ai entrepris ces recherches. J'ai ainsi été conduit à constater l'existence des relations simples entre les pouvoirs réfringents et les poids moléculaires de certains sels. Ces relations qui forment la conclusion de ce travail ont été obtenues pour des sels que j'ai choisis intentionnellement parmi des types très divers. Mais avant d'entrer dans le détail de ces déterminations et de ces conclusions, je vais exposer la méthode (méthode nouvelle et très précise) que j'ai suivie.

CHAPITRE I

SOMMAIRE-MÉTHODE :

- 1^o *Théorie de l'identimètre.*
- 2^o *Calcul du pouvoir réfringent du sel à l'aide de la puissance réfractive de la dissolution.*
- 3^o *Détermination des titres et des densités.*

J'ai été conduit dans le cours de ces recherches à choisir parmi les fonctions de l'indice des dissolutions salines l'expression $\frac{n_1^2}{d_1}$ dans laquelle n_1 est l'indice du sel dissous, ce sel étant supposé occuper seul l'espace rempli par la dissolution et d_1 la densité du sel dans la dissolution c'est-à-dire le rapport du poids du sel anhydre contenu dans un certain volume de dissolution à ce volume. Cette expression diffère de celles considérées tant par Kreimers et Beer que par Walter; elle diffère aussi de celle que j'ai employée dans les notes préliminaires que j'ai présentées à l'Académie des sciences, il y a deux

ans, pour prendre date. Cette fonction n'est autre chose que le pouvoir réfringent que le sel possède dans l'état de dilution auquel il a été amené par la dissolution ; on peut en quelque sorte la considérer comme représentant le pouvoir réfringent que le sel aurait si le poids dissous dans un certain volume de dissolution occupait seul l'espace rempli par cette dissolution.

La détermination de ce pouvoir réfringent ne saurait être faite directement, mais elle devient facile si l'on connaît la puissance réfractive de la dissolution et celle de l'eau dans la dissolution ($n_0^s - 1$) ; en effet on a évidemment.

$$N^2 - 1 = n_1^2 - 1 + n_0^s - 1$$

formule dans laquelle

- N est l'indice de la dissolution.
- n_1 l'indice du sel dans la dissolution.
- n_0^s l'indice de l'eau dans la dissolution.

Il suffira pour calculer $n_0^s - 1$ de connaître la densité d_0' de l'eau dans la dissolution et la constante $C = \frac{n_0^s - 1}{d_0'}$ pour la radiation employée ; on aura $n_0^s - 1 = C d_0'$.

Le pouvoir réfringent du sel dissous est alors donné par la formule

$$\frac{n_1^2 - 1}{d_1} = \frac{N^2 - 1 - C d_0'}{d_1}$$

La détermination du pouvoir réfringent d'un sel, défini comme il vient de l'être, nécessite donc la détermination préalable des grandeurs suivantes :

- 1° Puissance réfractive de la dissolution ;
- 2° Densité du sel dans la dissolution ;
- 3° Densité de l'eau dans la dissolution.

Je vais dans ce chapitre étudier comment et avec quelle précision ces diverses déterminations ont été faites.

I

DÉTERMINATION DES PUISSANCES RÉFRACTIVES
DES DISSOLUTIONS

Je n'ai pu employer pour la détermination des puissances réfractives la méthode goniométrique, car les erreurs qu'elle comporte sont souvent sensiblement du même ordre que les différences des indices des dissolutions salines que je me proposais d'étudier. J'ai dû recourir à un procédé tout nouveau dont il m'a fallu au préalable déterminer la précision et faire la théorie. Ce procédé est basé sur l'emploi de l'identimètre ou réfractomètre différentiel de M. Trannin. Cet appareil a l'avantage de faire connaître d'emblée, et, lorsqu'il est bien construit, avec une très grande précision, la puissance réfractive des dissolutions étendues par rapport à l'eau, de se prêter à des mesures faciles et rapides. Il est vrai qu'il est impropre à la mesure de la dispersion, et par conséquent à la détermination de l'indice relatif à une longueur d'onde infinie, mais cet inconvénient est de peu d'importance dans le cas actuel.

Description de l'identimètre. — L'identimètre se compose : 1° d'un appareil optique ; 2° d'un système prismatique différentiel.

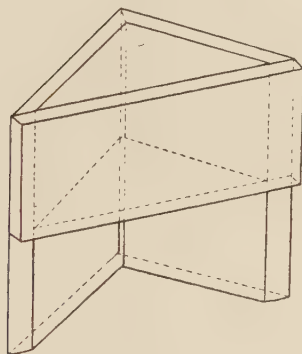
L'appareil optique est constitué par un collimateur à

fente et par une lunette fixés dans le prolongement optique l'un de l'autre.

La lunette est munie d'un fil réticulaire vertical et mobile parallèlement à lui-même dans un plan perpendiculaire à l'axe de la lunette. Les déplacements de ce fil sont obtenus et mesurés par une vis micrométrique qu'actionne un bouton écrou muni d'un limbe divisé en 500 parties égales. Le pas de vis étant de $1/2$ millimètre, on conçoit que l'on puisse mesurer au $1/1000$ de millimètre le déplacement du réticule ⁽¹⁾.

Entre le collimateur et la lunette existe une plateforme destinée à recevoir le système prismatique différentiel qui constitue la partie vraiment originale de l'appareil.

Fig. I



Ce système est composé : 1° d'une cuve parallélépipédique dont les deux petites faces sont constituées par des lames de verre bien planes et bien parallèles ; 2° d'un prisme en verre creux d'un angle réfringent de 90° et dont la base fait avec les côtés des angles de 45° . Ce prisme est partagé, par une cloison per-

pendiculaire à l'arête, en deux étages absolument distincts (fig. 1). L'étage supérieur, limité par les deux

⁽¹⁾ L'identimètre dont je me suis servi est un identimètre Trannin modifié dans sa partie optique.

faces du prisme, la cloison perpendiculaire à l'arête et une lame formant la base du prisme constitue une véritable auge prismatique. L'étage inférieur est réduit aux deux côtés du prisme.

Le prisme se place dans la cuve parallélépipédique de façon que sa base soit accolée à l'un des grands côtés de la cuve. L'étage inférieur du prisme est alors en libre communication avec l'intérieur de la cuve, tandis que l'étage supérieur en est indépendant.

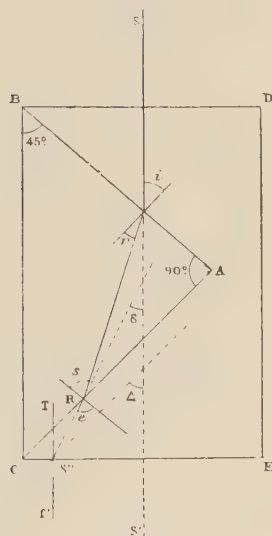
Les deux liquides que l'on veut comparer sont placés l'un dans la cuve parallélépipédique qu'il emplit ainsi que l'étage inférieur de l'auge prismatique, l'autre dans l'étage supérieur de cette auge.

Si après avoir placé devant la fente du collimateur une flamme monochromatique, on vient à intercaler entre le collimateur et la lunette le système prismatique rempli comme il vient d'être dit, on aperçoit, après réglage, soit une image unique de la fente, soit une image dédoublée, suivant que les deux liquides ont même indice ou non. En effet, les rayons à leur sortie du collimateur passent en partie à travers l'étage supérieur, en partie à travers l'étage inférieur du prisme. Le faisceau qui passe dans ce dernier étage, traversant une série de milieu à faces parallèles, n'est pas dévié et donne une image de la fente au foyer principal de l'objectif de la lunette. Le faisceau supérieur sera au contraire dévié soit vers la base, soit vers le sommet du prisme, si l'indice du liquide contenu dans ce dernier n'a pas la même valeur que l'indice du liquide extérieur. Ce faisceau fournira donc une image de la fente qui tout en se trouvant sensiblement dans le plan focal de l'objectif ne coïncidera pas avec le foyer principal. On aura donc, dans le champ de la lunette, deux images de la fente.

Cet appareil indique donc si deux liquides ont même indice ou non, et, jusqu'à un certain point, s'ils sont identiques ou différents, d'où le nom d'*Identimètre* qui lui a été donné par l'inventeur. On conçoit d'ailleurs que la distance des deux images soit fonction de la différence des indices, et qu'il soit possible dans certains cas (pour les dissolutions en particulier) de dresser des tables donnant la composition centésimale de la liqueur en fonction des distances des deux images.

Mais l'identimètre est susceptible de fournir d'autres indications; c'est ce qui va ressortir de la théorie élémentaire que je vais en donner.

Fig. 2.



Théorie de l'Identimètre.

— Soit ABC la section droite du prisme rectangulaire dont la base BC fait avec les deux côtés des angles de 45° ; soient SS' un rayon incident, monochromatique, parallèle à la base, RS'' le rayon émergent correspondant; δ l'angle de déviation, n l'indice du liquide contenu dans l'auge prismatique, N l'indice du liquide extérieur.

$$\text{Je pose } v = \frac{n}{N} \quad (1)$$

Les formules du prisme rectangulaire sont :

$$\frac{\sin i}{\sin r} = \frac{\sin e}{\sin s} = v \quad (2)$$

$$r + s = 90^\circ \quad (3)$$

$$i = 45^\circ \quad (4)$$

$$e = \delta + i \quad (5)$$

de (2) et (3) on tire d'abord

$$\cos^2 s = \frac{\sin^2 i}{v^2}$$

et en remplaçant successivement $\cos^2 s$ par $1 - \sin^2 s$

$$\text{et } 1 - \frac{\sin^2 e}{v^2}$$

$$\sin^2 e = v^2 - \sin^2 i \quad (6)$$

D'autre part on a, en développant $\sin e$ (5), élevant au carré et à cause de $\sin i = \cos i$

$$\sin^2 e = \sin^2 i (1 + 2 \sin \delta \cos \delta) \quad (7)$$

Égalant les seconds termes de (6) et (7) et remarquant que $\sin^2 i = \frac{1}{2}$, on obtient :

$$\sin \delta \cos \delta = v^2 - 1 \quad (8)$$

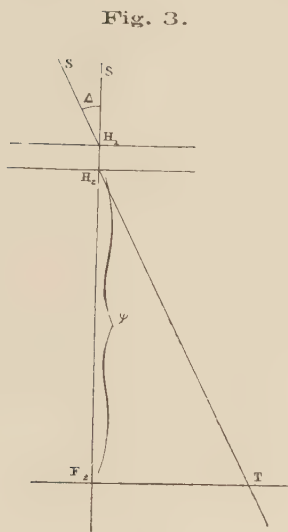
Telle est la relation qui existe entre l'angle de déviation produit par un prisme à angle réfringent droit et l'indice de réfraction du milieu dont il est constitué.

En réalité, à cause de la réfraction des rayons à leur sortie de la cuve, ce n'est pas l'angle δ que l'on mesure mais bien un angle Δ plus grand. Je suppose pour la simplification des calculs (ce qui d'ailleurs est à peu près réalisé en pratique) que la face de sortie est perpendiculaire à la direction du rayon incident SS' ; à cause du parallélisme de TT' et SS' on a

$$\sin \delta = \frac{\sin \Delta}{N} \quad (9)$$

formule qui donne la valeur de $\sin \delta$ en fonction de l'angle Δ mesuré par l'appareil.

Détermination de $\sin \Delta$. — Si je représente le système objectif de la lunette (fig. 3) par ses points et ses plans principaux H_1H_2 , et le second foyer principal F_2 , on voit que les rayons lumineux parallèles à SR (correspondant au faisceau qui passe par l'étage inférieur du prisme) forment leur image en F_2 ; les rayons $S'H_1$ qui ont passé dans l'étage supérieur et qui font avec SH l'angle Δ , forment leur image en T . En appelant φ la distance focale de la lentille ou d'une façon plus générale la distance H_2F_2 , l la distance F_2T des deux images, on a :



$$\text{tang } \Delta = \frac{l}{\varphi}$$

d'où

$$\sin \Delta = \frac{l}{\varphi} \cos \Delta \quad (10)$$

En substituant en (9) $\frac{l}{\varphi} \cos \Delta$ à $\sin \Delta$ et remplaçant dans (8) $\sin \Delta$ par sa valeur ainsi exprimée, on a :

$$\nu^2 - 1 = \frac{l}{\varphi} \cos \Delta \cos \hat{\epsilon} \quad (11)$$

formule qui donne, en fonction de l , la puissance réfractive du liquide contenu dans l'auge prismatique par rapport au liquide extérieur.

Approximation que l'on peut atteindre dans la détermination de la valeur absolue $\nu^2 - 1$. — L'erreur moyenne d'une détermination $(\nu^2 - 1)$, calculée à l'aide de la formule connue

$$E_1 = \pm \sqrt{\left(\alpha \frac{df}{dl}\right)^2 + \left(\beta \frac{df}{d\varphi}\right)^2 + \left(\gamma \frac{df}{dN}\right)^2}$$

dépend des erreurs α , β , γ , qui peuvent affecter les déterminations de l , φ , N .

Valeur de γ . — J'ai admis qu'avec un bon goniomètre N peut être déterminée avec une erreur probable de $\pm 0,0002$. L'erreur peut certainement être plus faible avec un goniomètre de précision, mais ceux dont on se sert habituellement dans les laboratoires de chimie ne comportent pas une plus grande approximation. Dans le cours de ces recherches où le liquide extérieur était l'eau distillée, j'ai pris pour N l'indice de l'eau trouvée par les physiciens à la température à laquelle j'opérais et relativement à la longueur d'onde de la lumière du sodium.

Valeur de β . — J'ai déterminé φ en visant une échelle divisée placée à une distance de $67^{\text{mm}}, 33\frac{1}{4}$ et donnant une image très nette dans le plan du fil réticulaire; j'ai trouvé comme moyenne de cent mesures $\varphi = 137^{\text{mm}}, 32$ avec une erreur probable de $\pm 0^{\text{mm}}, 12$.

Valeur de α . — La mesure de l se fait avec facilité si on a eu le soin de rétrécir suffisamment la fente. (L'image ne doit être guère plus large que le fil réticulaire). Il y a cependant quelques précautions à prendre: il faut tout d'abord faire une très bonne mise au point et ne tenir pour valables que les mesures effectuées sur des images très nettes l'une et l'autre. Cette condition exclut la possibilité de mesurer des angles Δ un peu forts (supérieurs à 2° pour l'identimètre qui a servi

à cette étude), c'est-à-dire que l'on ne peut compter sur des longueurs supérieures à $4^{\text{mm}},8$.

Si l'on reste en deçà de $4^{\text{mm}},8$ les mesures de l se font avec une erreur probable de 0,0002 quelle que soit d'ailleurs la valeur de l .

Voici les valeurs des erreurs et du module de précision calculés pour $l = 1^{\text{mm}}, 1937$.

Erreur probable,	0,00020
Erreur moyenne,	0,00024
Erreur du moyen carré,	0,00029
Nombre de mesures,	30

Le tableau suivant contient les valeurs de E_1 pour des valeurs de l variant de $0^{\text{mm}},200$ à $4^{\text{mm}},8$.

l	E_1	Observations
$0^{\text{mm}},2000$	$\pm 0,000\ 0006$	$N = 1,3335$
1 0000	7	$\varphi = 137,32$
2 0000	7	$\alpha = 0,0002$
3 0000	11	$\beta = 0^{\text{mm}},12$
4 0000	16	$\gamma = 0,0002$

Ce tableau montre que les valeurs de $v^2 - 1$ sont exactes à 7 unités près de la 7^e décimale tant que l est inférieur à 2^{mm} que l'erreur augmente avec l et que pour l compris entre 3^{mm} et 4^{mm} l'approximation n'est plus que de 2 unités de la 6^e décimale.

Simplification de la formule de l'identimètre. — J'ai dit plus haut que la limite supérieure de l est environ $4^{\text{mm}},8$, qu'au-delà l'appareil ne donnerait plus que des résultats moins exacts. Aussi bien la course du réticule est limitée à $4^{\text{mm}},5$ de chaque côté de l'axe de la lunette. L'identimètre ne permet donc pas la mesure des tangentes d'angles supérieurs à $1^{\circ}50$; or pour un

angle de cette valeur $\cos \Delta$ et $\cos \delta$ sont très voisins de l'unité et diffèrent très peu l'un de l'autre ; on peut donc sans erreur appréciable poser

$$\cos \Delta = \cos \delta = 1$$

la formule (11) se simplifie alors et devient

$$\rho^2 - 1 = \frac{l}{\varphi N} \quad (12)$$

Les puissances réfractives déduites de cette formule sont un peu plus fortes que celles déduites de la formule (11) ; mais l'erreur que l'on commet du chef de cette simplification est très faible, elle est en tout cas négligeable devant les erreurs signalées plus haut. On peut d'ailleurs en tenir compte ; on a en effet en appelant ε cette erreur

$$\varepsilon = \frac{l}{\varphi N} \{1 - \cos \delta \cos \Delta\}$$

ou en majorant

$$\varepsilon = \frac{l}{\varphi N} \sin \Delta^2$$

formule qui permet de calculer ε . Le tableau suivant contient les erreurs ε correspondantes à diverses valeurs de l

l	ε
0 ^{mm} 500	0,00000061
1 000	122
1 500	367
2 000	978
2 500	1830
3 000	3180
3 500	5130
4 000	7600

On peut donc, en s'arrêtant à la cinquième décimale, employer la formule (12).

Nature et limites des indications fournies par l'identimètre. —

Il ne faut pas perdre de vue que l'identimètre ne *donne que les puissances réfractives par rapport au liquide extérieur*. Mais la valeur de $\nu^2 - 1$ est fonction de n et l'on a :

$$\nu^2 - 1 = \frac{n^2}{N^2} - 1 = \frac{l}{\varphi N}$$

d'où l'on tire

$$n = N \nu = N \sqrt{\frac{l}{\varphi N} + 1} \quad (13)$$

pour les indices absolus ; et pour les indices relatifs de deux liquides d'indices n et n'

$$\frac{n}{n'} = \sqrt{\frac{l + \varphi N}{l' + \varphi N}} \quad (14)$$

et comme l peut varier de 0 à 4^{mm},5 les indices absolus n (dans le cas où le liquide extérieur est l'eau distillée) mesurables par l'identimètre sont compris entre 1,3206 et 1,3457 ; les indices relatifs entre 0,9905 et 1,0094.

Les indications de l'identimètre sont donc très limitées et c'est là l'un des inconvénients de cet appareil. Mais entre ces limites il l'emporte sur tous les appareils analogues par sa précision, par la facilité de son maniement et par la rapidité qu'il permet d'apporter dans la mesure des puissances réfractives.

Il convient avant de terminer cette théorie élémentaire de faire remarquer qu'il est facile de passer de l'expression $\nu^2 - 1$ à l'expression $\frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2}$, expression analogue à celle que Lorenz a déduite de la théorie électromagnétique de la lumière. En effet le dénominateur de cette expression étant égal au numérateur

+ 3, on peut calculer cette expression en valeur exacte à l'aide de la formule

$$\frac{l}{l + 3 \varphi N};$$

mais si l'on remarque que les valeurs de l sont toujours très petites devant le produit $3 \varphi N = 549,3$ ⁽¹⁾, on pourra écrire

$$\frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2} = \frac{l}{3 \varphi N} = \frac{\nu^2 - 1}{3}$$

On peut donc regarder les deux expressions $\frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2}$ et $\nu^2 - 1$ comme très approximativement égales entre elles à un facteur constant près, cela bien entendu dans les limites des mesures que permet de faire l'identimètre.

On remarquera encore que, à cause de la très faible dispersion relative du liquide placé dans l'auge prismatique, l'on peut sans erreur appréciable substituer à l'expression $\nu^2 - 1$ l'expression $a^2 - 1$ dans laquelle a serait l'indice relatif à l'eau pour une longueur d'onde infinie et aurait la même signification que la constante A des formules de réfraction.

Il résulte donc des deux remarques précédentes que l'on peut regarder les indications de l'identimètre comme tout aussi bien proportionnelles à $a - 1$ et à $\frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2}$ qu'à $\nu^2 - 1$.

(1) Dans le cas où le liquide extérieur est de l'eau distillée, $N = n_0$.

II

CALCUL DU POUVOIR RÉFRINGENT

Les indications de l'identimètre sont donc directement proportionnelles aux puissances réfractives des liquides placés dans l'auge prismatique par rapport au liquide extérieur. Dans la plupart des expériences qui suivent, le liquide extérieur a été l'eau distillée et les liquides étudiés ont été des dissolutions salines, généralement étendues, prises à la même température que l'eau. J'ai ainsi obtenu immédiatement des grandeurs qui sont proportionnelles aux puissances réfractives de ces dissolutions par rapport à l'eau.

Mais on peut passer facilement des indications que fournit l'identimètre aux puissances réfractives, par rapport à l'air, des sels en dissolution. En effet on a :

$$\begin{aligned} N^2 - 1 &= n_1^2 - 1 + n_0^2 - 1 \\ \text{Or } N^2 - n_0^2 &= N^2 - n_0^2 + (n_0^2 - 1) - (n_0^2 - 1) \\ N^2 - n_0^2 &= N^2 - n_0^2 + C (d_0 - d'_0) \\ n_1^2 - 1 &= \frac{l}{\varphi} n_0 + C (d_0 - d'_0) \end{aligned} \quad (15)$$

Sil'on veut exprimer $n_1^2 - 1$ en déplacement de l'image de la fente, c'est-à-dire si l'on cherche quel serait le déplacement L dans le cas où la cuve ne contiendrait que le sel dans l'état d'écartement des molécules qu'il possède dans la dissolution, on se servira de la formule.

$$L = l + C \frac{\varphi}{n_0} (d_0 - d'_0) \quad (16)$$

C'est de cette dernière formule que je ferai usage par la suite ; elle est identique à la constante $\frac{\varphi}{n_0} = 103,02$ près à la formule (15).

On peut aussi obtenir avec le réfractomètre différentiel des déterminations d'indices relatifs à des dissolutions de concentration quelconque mais il faut alors recourir à un procédé indirect que je vais indiquer.

Si l'on met dans la cuve prismatique une dissolution d'indice N et dans la cuve extérieure de l'eau distillée, le déplacement l de l'image de la fente sera fonction de la différence des carrés des indices, et l'on aura.

$$\frac{l}{\varphi n_0} = \frac{N^2 - n_0^2}{n_0^2} \quad (17)$$

puis si l'on mesure le déplacement l' que l'on obtiendrait avec la même dissolution et l'eau distillée, mais en intervertissant les positions des deux liqueurs, c'est-à-dire en mettant l'eau distillée dans la cuve prismatique et la dissolution dans la cuve extérieure, on aura, en convenant d'affecter du signe $-$ les déplacements lorsqu'ils ont lieu vers le sommet du prisme.

$$- \frac{l'}{\varphi N} = \frac{n_0^2 - N^2}{N^2} = - \frac{N_1^2 - n_0^2}{N^2} \quad (18)$$

En divisant (17) par (18) et en changeant les signes de cette dernière il vient :

$$\frac{N}{n_0} = \frac{l}{l'} \quad (19)$$

d'où il est facile connaissant n_0 de tirer N .

En déterminant de même la puissance réfractive d'une dissolution plus concentrée, d'indice N_1 , par rapport à la dissolution d'indice N , et en faisant une observation renversée on obtiendra deux déplacements qui seront respectivement l_1 et l'_1 ; leur rapport donnera :

$$\frac{N_1}{N} = \frac{l_1}{l'_1} \quad (20)$$

multipliant (19) par (20) il viendra

$$\frac{N_1}{n_0} = \frac{ll_1}{l'l_1} \quad (21)$$

formule qui donnera N_1 . On peut continuer ainsi de proche en proche et déterminer les indices de toutes les dissolutions d'un sel quelle qu'en soit la concentration.

Ce procédé constitue un moyen sinon très commode du moins élégant pour déterminer, par le réfractomètre différentiel, l'indice d'une dissolution quelconque. Il donne dans tous les cas un moyen de vérifier les indications de cet appareil. Je l'ai mis à profit, comme on le verra plus loin, pour contrôler les résultats que j'ai obtenus.

III

DÉTERMINATION DE LA DENSITÉ d_1 DU SEL ET DE LA DENSITÉ d'_0 DE L'EAU DANS LA DISSOLUTION.

Il me reste à dire comment j'ai déterminé la densité du sel et celle de l'eau dans les dissolutions. *J'appelle d_1 , densité du sel dans la dissolution, le rapport du poids p de sel anhydre contenu dans un certain volume V de dissolution à ce volume.* Il suffit donc de déterminer, pour chaque dissolution, le poids, p , de sel contenu dans un volume déterminé de dissolution. En pratique le titrage direct de chaque dissolution serait très laborieux et sujet à bien des erreurs; j'ai préféré opérer d'une façon indirecte mais plus sûre.

J'ai fait pour chaque sel une dissolution primitive,

relativement concentrée, j'en ai déterminé le titre avec soin, et j'en ai fait, en procédant par pesées, des dilutions successives.

Soient p , le poids de sel anhydre contenu dans P , poids de la dissolution primitive;

π , le poids de dissolution primitive contenu dans le poids P' de la dilution ;

D , la densité de cette dernière dissolution.

J'ai la densité d_1 du sel en faisant le produit:

$$\frac{p}{P} \cdot \frac{\pi}{P'} \cdot D = d_1$$

Toutes les pesées ont été faites à l'aide d'une balance Sartorius, pouvant peser 500 gr., réglée de façon que, pour une charge de 100 gr. l'angle milligramme fut environ de 14,5; elles peuvent être regardées comme exactes à 0 g.0001 près.

Pour la détermination des densités j'ai eu recours à la méthode du picnomètre de Sprengel à tubes capillaires sans évasement du tube à bonnette. Le picnomètre dont je me suis servi avait, à 0°, un volume de 8^{cc},7909. Le jaugeage de ce picnomètre, fait avec grand soin au début de ces recherches, a été vérifié à peu près tous les deux mois. Je donne ici les chiffres correspondants aux poids d'eau, à 15°, contenus dans cet appareil à différentes époques de vérification :

Juin 1888	8,7867	
	8,7868	Moyenne
	8,7868	8,7868
	8,7869	
	8,7869	
Août 1888	8,7868	
Janvier 1889	8,7869	

Février 1889	8,7867	Moyenne
	8,7867	8,7868
	8,7868	
Avril 1889	8,7867	
Mai 1889	8,7868	
Août 1889	8,7869	

Les densités de l'eau distillée calculées à l'aide de ces chiffres, le volume du pycnomètre étant déduit des cinq expériences de juin 1888, en admettant comme densité de l'eau à 15° 0,999154, ne diffèrent les unes des autres que de deux unités de la cinquième décimale. Les poids des dissolutions contenus dans le pycnomètre étant toujours très peu différents de celui de l'eau distillée, on peut compter dans la détermination des densités de ces dissolutions sur la même approximation et considérer comme exacte la quatrième décimale.

Le titrage de la dissolution primitive offre parfois de très grandes difficultés. Pour être certain d'abord de n'employer que des substances très pures, je me suis astreint à purifier moi-même par plusieurs cristallisations brouillées, toutes les fois que cela a été possible, les sels purs fournis par le commerce. Je me suis d'ailleurs assuré, dans chaque cas, par les réactifs appropriés, de la pureté des sels étudiés. Pour ceux, d'entre eux dont la purification présentait des difficultés particulières, j'ai eu recours à des procédés spéciaux qui seront indiqués plus loin.

Pour les sels qui cristallisent anhydres ou qui peuvent être desséchés facilement sans perte d'eau, les titres des dissolutions primitives ont été obtenus par pesée directe du sel sec et de la dissolution. Ces pesées ont porté en général sur 12 à 20 gr. de sel sec, placés dans un vase d'Erlenmeyer desséché avec soin; puis j'ajoutais de façon à faire 200 g. de l'eau distillée

bouillie et prise à la température du cabinet ; le poids P de la dissolution était alors pris après avoir laissé à la dissolution le temps de reprendre la température ambiante.

Lorsque je n'ai pu procéder au titrage par pesée directe du sel et de la dissolution, j'ai eu recours à des procédés chimiques de dosage. Dans ce cas le dosage portait en général sur trois prises de la dissolution primitive. Il est clair que dans ces cas le titrage ne présente pas les mêmes garanties ; pour permettre d'apprécier l'exactitude de ces déterminations je donnerai plus loin, pour chaque sel le procédé de titrage employé et les chiffres trouvés.

Les dilutions de la dissolution primitive ont toujours été faites au moment de procéder aux déterminations optiques et densimétriques. Je me suis toujours servi pour les faire de godets à tare ou de flacons à densités à large goulot et bouchés à l'émeri.

La densité de l'eau dans la dissolution d'_0 se déduit facilement de la densité D de la dissolution et de la densité, d_1 , du sel dans la dissolution ; on a, en effet, $d'_0 = D - d_1$.

CHAPITRE II

SOMMAIRE: DOCUMENTS

*1^o Variation du pouvoir réfringent avec
le titre de la dissolution.*

*2^o Pouvoirs réfringents d'un certain
nombre de sels.*

I

VARIATIONS DU POUVOIR RÉFRINGENT AVEC LE TITRE DE LA DISSOLUTION

J'ai fait une première série de déterminations dans le double but de rechercher comparativement la valeur de la mesure des indices de réfraction par la méthode identimétrique et par la méthode du goniomètre, et de savoir comment varient les pouvoirs réfringents des sels en dissolution lorsque l'on passe de liqueurs très diluées à des liqueurs plus concentrées.

Je m'en suis tenu, dans cette première série, à quelques sels très solubles, d'une purification et d'un dosage faciles; je les ai choisis intentionnellement parmi des types divers, et j'ai poussé, pour chacun d'eux, les déterminations à des dissolutions presque saturées, sauf pour le sulfate de cuivre, dont le pouvoir absorbant pour les radiations jaunes rend impossible, à partir d'une certaine concentration, toute détermination optique relative à la flamme du sodium.

Un mot d'explication sur la manière dont ces expé-

riences ont été conduites ne sera pas inutile. D'après la théorie et la description de l'identimètre que j'ai données dans le chapitre précédent, il est évident que les puissances réfractives de toutes les dissolutions d'un même sel ne peuvent pas être, en général, obtenues directement par rapport à l'eau. Les dissolutions les moins concentrées peuvent être seules l'objet de déterminations directes ; pour les autres il faut employer un moyen détourné ; ce moyen consiste à déterminer les pouvoirs réfringents par rapport à une dissolution moins concentrée dont le pouvoir réfringent par rapport à l'eau aura été pris préalablement soit d'une façon directe soit d'une façon indirecte. Il convient donc pour un même sel de sérier les observations. C'est ce que j'ai fait de la façon suivante :

J'ai pris d'abord directement les puissances réfractives, par rapport à l'eau, des dissolutions les plus diluées en restant dans les limites de concentration compatibles avec des déterminations optiques exactes, puis, autant pour contrôler les résultats obtenus que pour posséder les éléments d'une détermination d'indice, j'ai fait pour cette première série des déterminations renversées, c'est-à-dire que j'ai placé dans la cuve extérieure la plus concentrée de ces dissolutions et, dans la cuve prismatique, successivement, de l'eau distillée d'abord, puis l'une après l'autre les autres dissolutions.

J'ai opéré de même avec une nouvelle série de dissolutions plus concentrées que celles de la précédente en déterminant d'abord les puissances réfractives de ces dissolutions, non plus par rapport à l'eau distillée, mais bien par rapport à la dissolution la plus concentrée de la première série. J'ai fait ensuite pour cette dernière série des déterminations renversées comme plus haut. J'ai opéré ainsi successivement pour une

troisième, quatrième (etc.) séries, en prenant toujours pour premier terme de l'une d'elle le dernier terme de la série précédente.

Ces mesures présentent quelques difficultés, car il n'est pas facile d'empêcher la concentration de la dissolution contenue dans la cuve extérieure. Pour empêcher, ou du moins pour atténuer l'évaporation de la liqueur extérieure, je plaçais le système des deux cuves dans une troisième plus grande terminée par des faces bien parallèles, et dont les parois étaient recouvertes de papier buvard imprégné de la dissolution extérieure.

On verra par les résultats qui suivent qu'il existe une certaine concordance entre les déterminations relatives aux différentes séries de dissolution d'un même sel.

Dans les tableaux qui suivent, la première colonne contient les titres des dissolutions ; la troisième le déplacement, l , en millimètres, de l'image de la fente ; la deuxième les titres par rapport au liquide contenu dans la cuve extérieure, et enfin dans la quatrième le quotient des grandeurs de la troisième colonne par les titres relatifs contenus dans la deuxième. Les grandeurs de la quatrième colonne sont donc proportionnelles aux pouvoirs réfringents des dissolutions par rapport aux liquides placés dans la cuve extérieure.

SULFATE DE CUIVRE

1) *Par rapport à l'eau*

Titres t	Titres relatifs ($t'-t$)	Valeurs de l	$\frac{l}{t'-t}$
0,0057		+ 0,2939	51,28
0,0087		+ 0,4469	51,47

Titres t	Titres relatifs ($t'-t$)	Valeurs de l	$\frac{l}{t'-t}$
0,0232		+ 1,1939	51,56
0,0394		+ 2,0337	51,54
0,0468		+ 2,4163	51,63

2) *Par rapport à 0,0468*

Eau	0,0468	— 2,4004	51,29
0,0057	0,0411	— 2,1133	51,45
0,0087	0,0381	— 1,9568	51,35
0,0232	0,0236	— 1,2144	51,36
0,0394	0,0074	— 0,3801	51,62
0,0514	0,0046	+ 0,2372	51,23
0,0564	0,0096	+ 0,4906	51,31
0,0613	0,0145	+ 0,7471	51,48
0,0655	0,0187	+ 0,9620	51,38
0,0710	0,0242	+ 1,2488	51,52
0,0751	0,0283	+ 1,4587	51,48
0,0800	0,0332	+ 1,7111	51,52
0,0845	0,0377	+ 1,9432	51,53

3) *Par rapport à 0,0845*

0,0468	0,0377	— 1,9330	51,27
0,0514	0,0331	— 1,6970	51,31
0,0564	0,0281	— 1,4449	51,34
0,0613	0,0232	— 1,1898	51,30
0,0655	0,0190	— 0,9761	51,37
0,0710	0,0135	— 0,6907	51,31
0,0751	0,0094	— 0,4820	51,44
0,0800	0,0045	— 0,2309	51,42
0,0890	0,0045	+ 0,2339	51,63
0,0941	0,0096	+ 0,4951	51,51
0,0985	0,0140	+ 0,7220	51,57

Titres t	Titres relatifs ($t-t'$)	l	$\frac{l}{t-t'}$
0,1028	0,0183	+ 0,9428	51,51
0,1075	0,0230	+ 1,0850	47,17
0,1123	0,0278	+ 1,4277	51,36
0,1158	0,0313	+ 1,6123	51,51

4) *Par rapport à 0,1158*

0,0845	0,0313	— 1,6053	51,28
0,0890	0,0268	— 1,3724	51,26
0,0941	0,0217	— 1,1124	51,29
0,0985	0,0173	— 0,8865	51,24
0,1028	0,0130	— 0,6666	51,27
0,1175	0,0083	— 0,4247	51,26
0,1123	0,0085	— 0,1847	52,77

CHLORURE DE POTASSIUM

1) *Par rapport à l'eau distillée*

0,0056	+ 0,2122	37,70
0,0101	+ 0,3816	37,71
0,0274	+ 1,0306	37,63
0,0629	+ 2,3703	37,70
0,0688	+ 2,5959	37,75
0,0791	+ 2,9847	37,73
0,0897	+ 3,3846	37,73
0,0954	+ 3,5989	37,72

2) *Par rapport à 0,0629*

Eau	0,0629	— 2,3551	37,45
0,0056	0,0573	— 2,1442	37,45
0,0101	0,0528	— 1,9759	37,45
0,0274	0,0355	— 1,3311	37,51

2) *Par rapport à 0,0629*

Titres t	Titres relatifs ($t-t$)	l	$\frac{l}{t-t}$
0,0688	0,0059	+ 0,2241	38,18
0,0791	0,0162	+ 0,6103	37,60
0,0897	0,0268	+ 1,0077	37,56
0,0954	0,0325	+ 1,2206	37,53
0,1030	0,0401	+ 1,5075	37,60
0,1100	0,0471	+ 1,7732	37,64
0,1170	0,0542	+ 2,0387	37,65

3) *Par rapport à 0,1170*

0,0629	0,0542	— 2,0275	37,44
0,0688	0,0483	— 1,8047	37,39
0,0791	0,0379	— 1,4205	37,46
0,0897	0,0273	— 1,0253	37,52
0,0954	0,0216	— 0,8136	37,61
0,1030	0,0141	— 0,5283	37,57
0,1100	0,0070	— 0,2642	37,53
0,1235	0,0065	+ 0,2420	37,46
0,1291	0,0120	+ 0,4517	37,51
0,1365	0,0194	+ 0,7289	37,51
0,1489	0,0388	+ 1,1987	37,60
0,1537	0,0367	+ 1,3792	37,59
0,1607	0,0437	+ 1,6524	37,81
0,1670	0,5000	+ 1,8894	37,81

4) *Par rapport à 0,1670*

0,1170	0,0500	— 1,8797	37,62
0,1235	0,0435	— 1,6390	37,67
0,1291	0,0379	— 1,4304	37,71
0,1365	0,0305	— 1,1572	37,89
0,1489	0,0181	— 0,6871	37,98

4) *Par rapport à 0,1670*

Titres t	Titres relatifs ($t'-t$)	l	$\frac{l}{t'-t}$
0,1537	0,0133	— 0,5076	38,22 ₍₂₎
0,1607	0,0063	— 0,2357	37,60
0,1766	0,0096	+ 0,3521	36,67
0,2033	0,0363	+ 1,3561	37,36
0,2308	0,0638	+ 2,3953	37,54

5) *Par rapport à 0,2308*

0,1670	0,0638	— 2,3799	37,30
0,1766	0,0542	— 2,0300	37,46
0,2033	0,0275	— 1,0325	37,54
0,2497	0,0189	+ 0,7086	37,49
0,2655	0,0347	+ 1,3035	37,54
0,2839	0,0531	+ 1,9971	37,61
0,3047	0,0739	+ 2,7835	37,67

6) *Par rapport à 0,3047*

0,2308	0,0739	— 2,7629	37,39
0,2497	0,0550	— 2,0595	37,45
0,2655	0,0392	— 1,4690	37,48
0,2839	0,0208	— 0,7805	37,52

AZOTATE D'AMMONIAQUE

1) *Par rapport à l'eau*

0,0068	+ 0,2418	35,40
0,0108	+ 0,3847	35,58
0,0312	+ 1,1061	35,48
0,0635	+ 2,2632	35,61

2) *Par rapport à 0,0635*

Titres t	Titres relatifs ($t'-t$)	l	$\frac{l}{t'-t}$
Eau	0,0635	— 2,2492	35,39
0,0068	0,0587	— 2,0090	34,25
0,0108	0,0527	— 1,8670	35,40
0,0312	0,0324	— 1,1500	35,52
0,0829	0,0194	+ 0,6865	35,47
0,1096	0,0460	+ 1,6368	35,57
0,1334	0,0698	+ 2,4845	35,57

3) *Par rapport à 0,1334*

0,0635	0,0698	— 2,4678	35,34
0,0829	0,0505	— 1,7859	35,37
0,1096	0,0238	— 0,8421	35,77
0,1611	0,0277	+ 0,9871	35,59
0,1875	0,0542	+ 1,9269	35,57
0,2041	0,0707	+ 2,5212	35,64

4) *Par rapport à 0,2041*

0,1334	0,0707	— 2,5041	35,41
0,1611	0,0430	— 1,5236	35,42
0,1875	0,0166	— 0,5903	35,60
0,2190	0,0149	+ 0,5282	35,47
0,2408	0,0367	+ 1,3026	35,20
0,2601	0,0559	+ 1,9889	35,55

5) *Par rapport à 0,2601*

0,2041	0,0559	— 1,9782	35,38
0,2190	0,0410	— 1,4528	35,36
0,2408	0,0192	— 0,6826	35,51

5) *Par rapport à 0,2601*

Titres t	Titres relatifs ($t'-t$)	l	$\frac{l}{t'-t}$
0,2791	0,0191	+ 0,6787	35,57
0,2959	0,0359	+ 1,2757	35,58
0,3208	0,0608	+ 2,2608	37,20 ⁽²⁾
0,3412	0,0811	+ 2,8907	35,64

6) *Par rapport à 0,3412*

0,2601	0,0811	— 2,8685	35,37
0,2791	0,0620	— 2,1951	35,36
0,2959	0,0453	— 1,6026	34,41
0,3208	0,0203	— 0,6251	30,73
0,3603	0,0192	+ 0,6784	35,42
0,3951	0,0540	+ 1,9078	35,35
0,4203	0,0792	+ 2,8182	35,59

7) *Par rapport à 0,4203*

0,3412	0,0792	— 2,7972	35,31
0,3603	0,0600	— 2,1239	35,38
0,3951	0,0252	— 0,9037	35,83
0,4382	0,0178	+ 0,6263	35,83
0,4600	0,0397	+ 1,4133	35,64
0,4854	0,0650	+ 2,3150	35,60
0,5009	0,0805	+ 2,8688	35,62

8) *Par rapport à 0,5009*

0,4203	0,0805	— 2,8473	35,36
0,4382	0,0627	— 2,2256	35,50
0,4600	0,0408	— 1,4446	35,38
0, 854	0,0155	— 0,5496	35,20

AZOTATE DE STRONTIUM

1) *Par rapport à l'eau distillée*

Titres t	Titres relatifs ($t'-t$)	l	$\frac{l}{t'-t}$
0,0072		+ 0,2755	38,50
0,0119		+ 0,4571	38,47
0,0314		+ 1,2082	38,46
0,0507		+ 1,9510	38,48
0,0725		+ 2,7928	38,52
0,0951		+ 3,6683	38,57

2) *Par rapport à 0,0951*

Eau	0,0951	— 3,6318	38,18
0,0072	0,0880	— 3,3591	38,19
0,0119	0,0832	— 3,1792	38,20
0,0314	0,0637	— 2,4357	38,25
0,0507	0,0444	— 1,7002	38,28
0,0725	0,0226	— 0,8668	38,36
0,1228	0,0277	+ 1,0658	38,48
0,1501	0,0550	+ 2,1145	38,46
0,1802	0,0851	+ 3,2802	38,55

3) *Par rapport à 0,1802*

0,0951	0,0851	— 3,2513	38,21
0,1228	0,0574	— 2,1949	38,24
0,1501	0,0301	— 1,1555	38,36
0,2088	0,0285	+ 1,0954	38,24
0,2503	0,0701	+ 2,7015	38,52
0,2756	0,0953	+ 3,6758	38,56

4) *Par rapport à 0,2756*

Titres t	Titres relatifs ($t'-t$)	l	$\frac{l}{t'-t}$
0,1802	0,0953	— 3,6399	38,18
0,2088	0,0668	— 2,5551	38,25
0,2503	0,0252	— 0,9647	38,27
0,3000	0,0245	+ 0,9400	38,43
0,3246	0,0491	+ 1,8878	38,48
0,3480	0,0725	+ 2,7911	38,50
0,3721	0,0965	+ 3,7232	38,41

5) *Par rapport à 0,3721*

0,2756	0,0965	— 3,6886	38,20
0,3000	0,0720	— 2,7558	38,25
0,3246	0,0474	— 1,8172	38,31
0,3480	0,0240	— 0,9229	38,42
0,4003	0,0282	+ 1,0829	38,36
0,4250	0,0530	+ 2,0372	38,47
0,4532	0,0812	+ 3,1250	38,51

6) *Par rapport à 0,4532*

0,3721	0,0812	— 3,0994	38,19
0,4003	0,0529	— 2,0254	38,27
0,4250	0,0282	— 1,0789	38,26
0,4749	0,0217	+ 0,8364	38,47
0,5028	0,0496	+ 1,9066	38,46
0,5308	0,0776	+ 2,9884	38,51

7) *Par rapport à 0,5308*

0,4532	0,0776	— 2,9652	38,34
0,4749	0,0559	— 2,1353	38,22
0,5028	0,2804	— 1,0734	38,23
0,5567	0,0259	+ 0,9952	38,50
0,5811	0,0503	+ 1,9372	38,51
0,6003	0,0695	+ 2,6792	38,25

8) *Par rapport à 0,6003*

0,5308	0,0695	— 2,6607	38,27
0,5567	0,0437	— 1,6739	38,33
0,5811	0,0192	— 0,7369	38,34

On peut tirer des résultats qui précèdent quelques conclusions intéressantes au sujet de la valeur de la méthode que j'ai employée. On voit tout d'abord que les déterminations ont sensiblement la même précision quelque soit l'écartement des deux images de la fente ; et que les erreurs de lecture n'altèrent pas sensiblement la valeur des puissances réfractives tirées de ces distances.

Mais on peut à l'aide des chiffres contenus dans ces tableaux trouver la valeur des indices des dissolutions par rapport auxquelles les déterminations ont été faites ; par exemple pour l'azotate d'ammoniaque on peut trouver les indices de dissolutions 0,0635, 0,1334, 0,2041, 0,2601, 0,3412, 0,4203, 0,5009.

Le tableau suivant contient les indices ainsi trouvés de quelques-unes des dissolutions des quatre sels étudiés.

En regard de ces indices j'ai placé les indices de ces mêmes dissolutions trouvés par la méthode gonio-

métrique, soit par moi-même, soit, toutes les fois que la chose a été possible, par d'autres expérimentateurs.

La simple inspection de ce tableau montre que l'accord entre ces deux séries de déterminations est très satisfaisant.

**Tableau des indices déterminés par la méthode
identimétrique et par la méthode goniométrique**

SULFATE DE CUIVRE

Titres	Indices identimétriques	Indices goniométriques
0,1158	1,3554	1,3553
0,0845	1,3494	1,3495
0,0468	1,3423	1,3424

AZOTATE D'AMMONIAQUE

0,5009	1,3988	1,3986 ⁽¹⁾	1,3985
0,4203	1,3884	1,3881	1,3883
0,3412	1,3781	1,3777	1,3775
0,2601	1,3675	1,3671	1,3673
0,2041	1,3601	1,3598	1,3597
0,1334	1,3509	1,3508	1,3510
0,0635	1,3418	1,3418	1,3421

CHLORURE DE POTASSIUM

0,3047	1,3758	1,3760
0,2308	1,3653	1,3651
0,1670	1,3565	1,3567
0,1170	1,3496	1,3498
0,0629	1,3421	1,3422

(1) Valeurs déduites par interpolation des déterminations de Walter.

AZOTATE DE STRONTIUM

Titres	Indices identimétriques	Indices goniométriques
0,6003	1,4173	1,4174
0,5308	1,4075	1,4073
0,4532	1,3966	1,3964
0,3721	1,3851	1,3853
0,2756	1,3723	1,3722
0,1802	1,3589	1,3587
0,0951	1,3469	1,3471

Ces résultats conduisent aussi à quelques indications relatives à la variation de la puissance réfractive d'un même sel pour des dissolutions de concentrations variées. Si la puissance réfractive par rapport à l'eau variait proportionnellement au titre, l'expression $\frac{l}{t}$ serait un nombre constant. Il en serait de même pour l'expression $\frac{l}{t-t'}$.

Or nous voyons tout d'abord que pour une même série de déterminations il n'en est pas ainsi et que généralement les valeurs de ces expressions varient avec le titre. Si l'on ne considère que les déterminations où les valeurs de l sont positives, c'est-à-dire que les déterminations relatives à des dissolutions plus concentrées que la dissolution placée dans la cuve extérieure, les valeurs des puissances réfractives croissent avec les concentrations. On ne peut attribuer ces variations à des erreurs fortuites de lecture, car elles sont toutes dans le même sens. On ne saurait non plus les attribuer à quelque erreur systématique qui viendrait entacher les mesures proportionnellement à l'écartement des deux images, puisque pour des dissolutions moins concentrées que la liqueur extérieure elles ont lieu en sens inverse.

On arrive encore à des conclusions identiques par d'autres considérations; en effet, si l'on a :

$$\frac{N_2^2 - n_0^2}{t_2} = \frac{N_1^2 - n_0^2}{t_1} = \text{Constante}$$

on aurait évidemment

$$\frac{N_2^2 - N_1^2}{t_2 - t_1} = \frac{N_1^2 - n_0^2}{t_1}$$

et par conséquent

$$\frac{N_2^2 - N_1^2}{N_1^2 (t_2 - t_1)} < \frac{N_1^2 - n_0^2}{n_0^2 t_1}$$

Or c'est précisément l'inverse que l'on observe en général.

Pour ces différentes raisons il faut donc admettre que $\frac{N_1^2 - n_0^2}{t}$ croît plus vite que le titre.

A la vérité ces variations sont très faibles, et pour en trouver la loi il faudrait procéder à d'autres recherches par des méthodes plus précises que celles que nous possédons; il me suffit de montrer ici que s'il y a des variations, ces variations sont très faibles et n'entachent pas gravement les résultats que je vais maintenant indiquer.

II

POUVOIRS RÉFRINGENTS D'UN CERTAIN NOMBRE DE SELS

Il ressort aussi de l'examen des tableaux précédents qu'à titre égal les dissolutions de différents sels n'ont pas même puissance réfractive. Dans le but de rechercher si il y a une relation entre les puissances réfractives des dissolutions salines et les poids moléculaires

des sels en dissolution, j'ai fait un certain nombre d'autres expériences.

Mes recherches ont porté sur les sels suivants :

Sulfate d'ammoniaque,
Chlorure de potassium,
Chlorhydrate d'ammoniaque,
Chlorure de baryum
Chlorure neutre d'or,
Chlorure de platine,
Chlorure d'or acide,
Chlorure de sodium,
Bichlorure de mercure,
Acétate de potassium,
Acétate de baryum,
Azotate de sodium,
Azotate de strontium,
Azotate de baryum,
Chlorate de potassium,
Oxalate neutre d'ammoniaque,
Oxalate neutre de potassium,
Formiate de calcium,
Phosphate d'ammoniaque,
Ferrocyanure de potassium,
Ferricyanure de potassium,
Chromate de potassium,
Dichromate de potassium.

Comme on le voit j'ai choisi ces sels parmi des types très variés afin que la relation, s'il en existe, ressorte avec netteté. J'ai choisi aussi ces sels parce qu'ils cristallisent soit sans eau, soit avec une très faible quantité d'eau.

On va voir par les résultats qui suivent que les puissances réfractives de ces sels présentent des relations

indéniables avec les poids moléculaires, et que malgré des divergences de détails il ressort de ces résultats une sorte de loi qui n'est pas sans analogie avec d'autres lois physiques bien établies.

SULFATE D'AMMONIAQUE, $(\text{AzH}^*)_2\text{SO}_4$. $P_m=132$

Le sel qui a servi à ces déterminations est le sulfate d'ammoniaque pur du commerce que j'ai purifié de nouveau moi-même par plusieurs cristallisations brouillées faites à grande eau, jusqu'à ce que, chauffé sur une lame de platine, ce sel se volatilise sans résidu.

Ce sel essoré à la trompe d'abord, puis desséché dans le vide sur l'acide sulfurique, a servi à faire la dissolution primitive. J'ai obtenu les autres dissolutions par dilutions, en proportions pondérales connues, de cette dissolution primitive.

Le titre de la dissolution primitive a été obtenu par pesée directe et vérifié par évaporation de 20^{cc} de dissolution.

TITRAGE par pesée directe	TITRAGE par évaporation
$P^{(1)} = 204,7527$	$P = 22,3007$
$p^{(2)} = 12,3057$	$p = 1,3401$
$t^{(3)} = 0,06010$	$t = 0,06009$

(¹) Dans ce tableau et dans tous les tableaux qui suivent P représente le poids de la dissolution primitive.

(²) Dans ce tableau et dans tous ceux qui suivent, p représente le poids de sel anhydre contenu dans le poids P correspondant de la dissolution.

(³) Dans ce tableau et dans tous ceux qui suivent, t représente le titre de la dissolution exprimé en sel anhydre.

Les densités ont été obtenues à l'aide du picnomètre, comme il a été dit dans le chapitre précédent. J'ai fait pour chaque dissolution trois déterminations dont j'ai pris la moyenne ; les plus grands écarts n'ont jamais dépassé 5 unités de la cinquième décimale.

J'ai calculé la densité d_1 du sel et la densité d'_0 de l'eau dans la dissolution à l'aide des titres t et des densités D , ainsi déterminés.

Ces diverses grandeurs sont réunies dans le tableau suivant :

TITRES ET DENSITÉS

	Titres t	Temp.	Densités D	Densités du sel d_1	Densités de l'eau $d'_0 = D - d_1$	Observations
1	0,06010	15	1,03406	0,06215	0,97191	
2	0,04847	15	1,02730	0,04979	0,97751	
3	0,03673	15	1,02048	0,03740	0,98308	Densité de
4	0,02482	15	1,01355	0,02515	0,98840	l'eau à 15°
5	0,01198	15	1,00612	0,01205	0,99407	$d_0 = 0,99915$.
6	0,00820	15	1,00391	0,00824	0,99567	

Les déterminations optiques ont également été faites à 15° et comme pour les densités j'ai fait pour chaque dissolution trois mesures dont j'ai pris la moyenne. Ces grandeurs sont contenues dans le tableau suivant à la colonne marquée L .

Le terme de correction L_0 a été calculé avec la formule précédemment indiquée à l'aide des densités d_1 et d'_0 . Les valeurs de L sont données par la somme de l et de L_0 . Ces grandeurs sont proportionnelles aux puissances réfractives du sel $n_1^2 - 1$.

PUISSANCES RÉFRACTIVES

	l	l_0	L	$\frac{L}{d_1}$	$\frac{L}{l}$	Observations
1	2,7110	2,1649	4,8759	78,45	80,20	
2	2,1900	1,7198	3,9098	78,52	80,66	
3	1,6737	1,2772	2,9509	78,73	80,34	Moyenne de $\frac{L}{d_1}$
4	1,1264	0,8544	1,9808	78,76	79,81	78,60
5	0,5438	0,4037	0,9475	78,63	79,09	
6	0,3702	0,2766	0,6468	78,53	78,84	

On voit d'après le tableau qui précède que les puissances réfractives L sont très sensiblement proportionnelles aux densités d_1 et que l'on peut calculer la puissance réfractive de sulfate d'ammoniaque en dissolution avec la formule

$$n_1^2 - 1 = \frac{K}{\varphi n_0} d_1$$

dans laquelle la constante K aurait pour valeur 78,60.

Il ressort de cette observation que les valeurs de $\frac{L}{l}$ varient proportionnellement aux densités D des dissolutions.

CHLORURE DE POTASSIUM, KCl. $P_m = 74,5$

Le chlorure de potassium qui a servi à ces expériences est le chlorure de potassium pur du commerce purifié par trois cristallisations brouillées de façon à ne recueillir que le quart environ du poids du sel primitivement employé. Dans ces conditions j'ai obtenu un chlorure de potassium qui ne louchit pas par le chlorure de baryum et qui ne donne au spectroscope qu'une raie jaune de faible intensité. Je n'ai d'ailleurs pas pu

parvenir à enlever les dernières traces de sodium que ce sel entraîne toujours avec lui.

Ce sel purifié comme il vient d'être dit, essoré et desséché dans le vide, a servi à faire par pesée directe la dissolution primitive. Le titrage obtenu ainsi directement a d'ailleurs été vérifié par dosage par évaporation d'un certain poids de cette dissolution.

TITRAGE	TITRAGE
par pesée directe	par évaporation
P = 215,0038	P = 20,5377
p = 16,9746	p = 1,6198
t = 0,07895	t = 0,07887

TITRES ET DENSITÉS

	Titres <i>t</i>	Temp.	Densités D	Densités du sel <i>d</i> ₁	Densités de l'eau <i>d</i> ' ₀ = D -- <i>d</i> ₁	Observations
1	0,07895	15	1,05023	0,08292	0,96731	
2	0,06040	15	1,03810	0,06270	0,97540	
3	0,04109	15	1,02562	0,04214	0,98348	Densité de
4	0,02716	15	1,01659	0,02761	0,98898	l'eau à 15° <i>d</i> ₀
5	0,01145	15	1,00648	0,01153	0,99495	0,99915.
6	0,00491	15	1,00234	0,00492	0,99742	

On remarquera que ces densités D sont un peu plus fortes que les densités indiquées pour les mêmes dissolutions par Gerlach ; ainsi je trouve pour la dissolution 2) 1,0381 au lieu de 1,0377 calculé par interpolation à l'aide des déterminations de ce savant.

Je ne trouve d'autres explications à ces divergences que dans la difficulté que l'on éprouve à débarrasser complètement le chlorure de potassium du chlorure de sodium. J'ai répété plusieurs fois mes déterminations sur des échantillons de diverses provenances purifiés avec soin et desséchés tantôt dans le vide tantôt à 110° et j'ai toujours obtenu des chiffres légèrement diffé-

rents de ceux de Gerlach et voisins de ceux que j'indique dans le tableau précédent. D'ailleurs ces divergences n'altèrent pas sensiblement, comme je le montrerai par la suite, les résultats généraux de ce travail.

Les valeurs de l , de l_0 et de L , déterminées ou calculées comme il a été dit plus haut et que je réunis dans le tableau suivant, conduisent aux mêmes conclusions que les grandeurs correspondantes du sulfate d'ammoniaque.

PUISSANCES RÉFRACTIVES

	l	l_0	L	$\frac{L}{d_1}$	$\frac{L}{l}$	Observations
1	2,9877	2,5305	5,5182	66,55	69,89	
2	2,2769	1,8875	4,1644	66,42	68,95	
3	1,5535	1,2454	2,7989	66,42	68,12	Moyenne de $\frac{L}{d_1}$
4	1,0289	0,8083	1,8372	66,54	67,65	66,39
5	0,4326	0,3339	0,7665	66,39	66,94	
6	0,1876	0,1375	0,3251	66,06	66,00	

En effet ici encore les puissances réfractives L peuvent être calculées à l'aide de la formule générale

$$n_i^2 - 1 = \frac{K}{\varphi n_0} d_1$$

dans laquelle K aurait, pour le chlorure de potassium, une valeur égale à 66,39.

CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE, AzH^4Cl . $P_m = 53,5$

J'ai purifié le sel qui a servi à ces déterminations par des cristallisations brouillées successives à grande

eau d'abord, par sublimation ensuite, enfin de nouveau par des cristallisations brouillées, jusqu'à ce que, chauffé sur une lame de platine, ce sel se volatilise sans dépôt. Ce sel, desséché dans le vide sur l'acide sulfurique a servi à faire par pesée directe la dissolution primitive; j'ai vérifié le titrage ainsi obtenu par le dosage du chlore dans cette dissolution; il était en effet impossible de procéder comme pour les sels précédents à une vérification rigoureuse par simple évaporation à cause de la grande volatilité du chlorhydrate d'ammoniaque.

TITRAGE par pesée directe	TITRAGE par dosage du chlore à l'état de chlorure d'argent
P = 212,2799	P = 8,6071
p = 9,7031	AgCl = 1,0498
t = 0,04571	p = 0,3927
	t = 0,04563

C'est le premier de ces deux titres que j'ai adopté.

TITRES ET DENSITÉS

	Titres <i>t</i>	Temp.	Densités D	Densités du sel <i>d</i> ₁	Densités de l'eau <i>d</i> ' ₀ = D - <i>d</i> ₁	Observations Densités de l'eau
1	0,04571	18,6	1,01404	0,04635	0,96769	0,99855
2	0,02824	18,2	1,00863	0,02848	0,98015	0,99862
3	0,02034	18,8	1,00612	0,02051	0,98561	0,99851
4	0,01127	19,0	1,00299	0,01130	0,99169	0,99847
5	0,00537	19,0	1,00074	0,00537	0,99537	0,99847

On remarquera la concordance à peu près absolue de ces densités avec les densités déterminées par Gerlach; la différence porte seulement sur la cinquième décimale.

PUISSANCES RÉFRACTIVES

	l	l_0	L	$\frac{L}{d_1}$	$\frac{L}{t}$	Observations
1	2,4080	2,4526	4,8606	104,87	106,34	
2	1,5021	1,4679	2,9700	104,28	105,17	Moyenne de $\frac{L}{d_1}$ 102,80
3	1,0940	1,0252	2,1192	103,32	104,19	
4	0,6073	0,5388	1,1461	101,39	101,69	
5	0,2914	0,2464	0,5378	100,15	100,15	

Ici encore les puissances réfractives rapportées aux densités du sel varient moins que ces mêmes puissances réfractives rapportées aux titres. Elles varient plus cependant que pour les sels précédents.

CHLORURE DE SODIUM, NaCl. $P_m = 58,5$

Sel pur du commerce, purifié par une cristallisation brouillée. Le titrage a été fait par pesée directe.

$$P = 178,730$$

$$p = 11,108$$

$$t = 0,06215$$

TITRES ET DENSITÉS

	titres t	densités D	densités du sel d_1	densités de l'eau $d_0 = D - d_1$
1	0,0622	1,04516	0,0650	0,98020
2	0,0531	1,03845	0,0551	0,98331
3	0,0366	1,02656	0,0376	0,98896
4	0,0150	1,01087	0,0152	0,99572

Les densités n'ont pas été prises directement mais calculées par interpolation à l'aide des densités trouvées par Gerlach à 15°, la densité de l'eau à 15° étant prise pour unité.

PUISSANCES RÉFRACTIVES

	l	l_0	L	$\frac{L}{d_1}$	$\frac{L}{t}$	
1	4,220	1,587	5,807	89,4	93,3	
2	3,575	1,338	4,913	89,1	92,5	moyenne de $\frac{L}{d_1}$
3	2,458	0,885	3,343	88,9	91,3	89,0
4	0,999	0,343	1,342	88,6	89,4	

On ferait pour le chlorure de sodium les mêmes remarques que pour le chlorure de potassium.

CHLORURE DE BARYUM, BaCl^2 . $P_m = 208$

J'ai purifié le chlorure de baryum pur du commerce par plusieurs cristallisations brouillées. Ce sel ne donnait au spectroscope que les raies caractéristiques du baryum à l'exclusion de raies du calcium et du strontium.

Le chlorure de baryum cristallise avec deux molécules d'eau, aussi pour le titrage de la dissolution primitive n'ai-je pu opérer par pesée directe. J'ai eu recours dans ce but au dosage du baryum en suivant les indications que donne Frésenius (1) Le titre que je donne est la moyenne des trois déterminations suivantes:

(1) Frésenius : *Traité d'analyse quantitative*, quatrième édition française.

TITRAGE DE LA DISSOLUTION PAR DOSAGE DU BARYUM
A L'ÉTAT DE SULFATE

P = 6,5738	P = 5,3372	P = 7,2009
BaSO ⁴ = 0,4752	BaSO ⁴ = 0,3876	BaSO ⁴ = 0,5233
p = 0,4241	p = 0,3460	p = 0,4671
t = 0,06452	t = 0,06483	t = 0,06487

TITRES ET DENSITÉS

	Titres <i>t</i>	Temp.	Densités D	Densités du sel <i>d</i> ₁	Densités de l'eau <i>d</i> ' ₀ = D - <i>d</i> ₁	Observations
1	0,06474	15	1,05889	0,06855	0,99034	
2	0,04896	15	1,04378	0,05110	0,99268	
3	0,03561	15	1,03119	0,03672	0,99447	Densité de
4	0,02289	15	1,01938	0,02334	0,99604	l'eau à 15° <i>d</i> ₀
5	0,01059	15	1,00836	0,010768	0,9968	0,99915.
6	0,00551	15	1,00399	0,00553	0,99846	

Les densités que j'ai trouvées sont un peu plus fortes que les densités indiquées par les auteurs ⁽¹⁾. C'est ainsi que j'ai trouvé pour la dissolution 1) 1,0589 au lieu de 1,0583; les autres densités sont plus fortes dans le même rapport. Ces divergences peuvent tenir à ce que le chlorure de baryum qui a servi à dresser les tables des auteurs considéré comme anhydre contenait encore un peu d'eau. Mais je montrerai plus tard que cette erreur, si elle provient de mes déterminations, ne modifie pas sensiblement les résultats généraux de ce travail.

⁽¹⁾ *Agenda du Chimiste*, 1889, page 73.

PUISSANCES RÉFRACTIVES

	l	l_0	L	$\frac{L}{d_1}$	$\frac{L}{t}$	Observations
1	2,7849	0,6961	3,4811	50,79	53,77	
2	2,0852	0,5142	2,5998	50,88	53,10	
3	1,4985	0,3704	1,8689	50,90	52,49	Moyenne de $\frac{L}{d_1}$ 51,20
4	0,9590	0,2440	1,2030	50,55	52,55	
5	0,4313	0,1184	0,5497	51,48	51,91	
6	0,2329	0,0525	0,2854	51,60	51,80	

Quoique les puissances réfractives $\frac{L}{d_1}$ croissent avec la dilution, les variations de cette grandeur sont beaucoup moins fortes que les variations des valeurs correspondantes de $\frac{L}{t}$. Elles sont aussi assez faibles pour que les puissances réfractives soient considérées comme sensiblement proportionnelles à d_1 , car, en donnant à la constante K une valeur égale à 51,20, on ne commet qu'une erreur de $\frac{1}{100}$ de la valeur absolue de cette constante.

CHLORURE D'OR, AuCl_3 . $P_m = 303$

J'ai employé le chlorure d'or brun donné comme pur par la maison Billault. Le titrage de la dissolution primitive a été fait par dosage de l'or à l'état métallique ⁽¹⁾, le titre que j'ai adopté est la moyenne des titrages contenus dans le tableau suivant :

⁽¹⁾ Frésenius : *Traité d'analyse chimique quantitative* ; 4^e édition française.

TITRAGE DE LA DISSOLUTION PRIMITIVE

P = 7,4824	P = 5,7600	P = 8,9451
Au = 0,2473	Au = 0,1905	Au = 0,2961
p = 0,3824	p = 0,2945	p = 0,4577
t = 0,05110	t = 0,05112	t = 0,05117

TITRES ET DENSITÉS

	Titres t	Temp.	Densités D	Densités du sel d_1	Densités de l'eau $d_0 = D - d_1$	Observations
						Densités de l'eau, d_0
1	0,05430	17	1,04205	0,05328	0,98877	0,99884
2	0,03542	17,5	1,02902	0,03645	0,99257	0,99875
3	0,01968	17	1,01538	0,01998	0,99540	0,99884
4	0,00832	17	1,00575	0,00837	0,99738	0,99884
5	0,00527	17	1,00323	0,00529	0,99794	0,99884

Je n'ai pu vérifier par comparaisons les densités obtenues mais ces mesures ont été prises avec les mêmes soins et par les mêmes méthodes que les densités des autres sels.

PUISSANCES RÉFRACTIVES

	l	l_0	L	$\frac{L}{d_1}$	$\frac{L}{t}$	Observations
1	2,0262	0,8003	2,8265	53,05	55,28	Moyenne de $\frac{L}{d_1}$ 53,27
2	1,4263	0,5023	1,9286	52,92	54,44	
3	0,7917	0,2774	1,0691	53,51	54,33	
4	0,3298	0,1160	0,4458	53,28	53,59	
5	0,2119	0,0715	0,2834	53,61	53,78	

Ici encore les puissances réfractives sont proportionnelles aux densités d_1 et peuvent être calculées par la formule générale donnée plus haut dans laquelle K aurait comme valeur 53,27.

CHLORURE DE PLATINE, Pt Cl_4 . $P_m = 336$

J'ai dû préparer moi-même le chlorure de platine qui a servi à ces déterminations, car le composé que l'on trouve dans le commerce sous ce nom est le chlorure acide $\text{PtH}_2\text{Cl}_6 + n\text{H}_2\text{O}$.

Pour obtenir le sel PtCl_4 j'ai mélangé une solution contenant exactement une molécule de PtH_2Cl_6 avec une dissolution d'azotate d'argent contenant deux molécules de ce sel (1). La liqueur concentrée sur l'acide sulfurique m'a donné de beaux cristaux rouges que j'ai redissous pour en faire la dissolution primitive.

Le titrage de cette dissolution a été fait par dosage du platine à l'état métallique.

TITRAGE DE LA DISSOLUTION PAR DOSAGE DU PLATINE
A L'ÉTAT MÉTALLIQUE

$P = 12,5502$	$P = 8,5631$	$P = 9,7733$
$\text{Pt} = 0,4233$	$\text{Pt} = 0,2884$	$\text{Pt} = 0,3291$
$p = 0,7331$	$p = 0,4994$	$p = 0,5700$
$t = 0,05841$	$t = 0,05832$	$t = 0,05832$

TITRES ET DENSITÉS

	Titres t	Temp.	Densités D	Densités du sel d_s	Densités de l'eau $d'_0 = D - d_s$	Observations Densités de l'eau d_0
1	0,05835	12	1,05761	0,06171	0,99590	0,99955
2	0,03327	12	1,03252	0,03435	0,99817	0,99955
3	0,01471	12,2	1,01407	0,01492	0,99915	0,99952
4	0,01086	13	1,01013	0,01097	0,99916	0,99943
5	0,00693	13	1,00630	0,00697	0,99933	0,99943

(1) H. E. Roscoe und C. Schoerlemmer : *Ausführliches Lehrbuch der Chemie*; 2^{me} vol. p. 766.

Les densités D diffèrent très sensiblement des densité indiquées dans l'*Agenda du chimiste* (1) pour les dissolutions correspondantes ; il est probable que ces différences proviennent de ce que le sel étudié par le chimiste qui a dressé ce tableau est le chlorure de platine acide, sel qui est communément donné dans le commerce sous le nom de chlorure de platine.

PUISSANCES RÉFRACTIVES

	l	l_0	L	$\frac{L}{d_1}$	$\frac{L}{t}$	Observations
1	3,3009	0,2901	3,5910	58,19	61,54	
2	2,8862	0,1097	1,9959	58,10	59,99	Moyenne de $\frac{L}{d_1}$ 58,33
3	0,8428	0,0262	0,8690	58,26	59,08	
4	0,6205	0,0215	0,6420	58,51	59,11	
5	0,4009	0,0079	0,4088	58,61	58,99	

Quoique les valeurs de $\frac{L}{d_1}$ varient beaucoup moins que les valeurs de $\frac{L}{t}$, elles ne peuvent pas cependant être regardées comme constantes puisque elles passent graduellement, dans les limites de mes expériences de 58,19 à 58,61; mais on remarquera que cette variation est très faible ($\frac{1}{125}$ environ de la valeur absolue de cette grandeur) et que le plus grand écart de chacune de ces déterminations avec la moyenne 58,33 est à peine de $\frac{1}{250}$ de la valeur absolue de cette moyenne. On peut donc dire que les puissances réfractives sont sensiblement proportionnelles aux

(1) *Agenda du chimiste* 1889, page 75,

densités du sel et qu'elles sont calculables par la formule générale dans laquelle K aurait pour valeur 58,33.

BICHLORURE DE MERCURE, HgCl_2 . $P_m = 271$

Sel purifié par plusieurs cristallisations brouillées dans l'alcool d'abord, dans l'eau distillée ensuite. Malgré tous les soins apportés à cette purification la dissolution de ce sel est légèrement louche, sans doute à cause de la transformation en calomel d'une faible partie de bichlorure. Aussi ai-je vérifié après filtration le titrage de la dissolution primitive fait par pesée directe en dosant par évaporation le bichlorure de mercure.

TITRAGE par pesées directes		TITRAGE par évaporation après filtration	
P	= 198,4327	P	= 21,0667
p	= 9,4474	p	= 0,9973
t	= 0,04761	t	= 0,04734

C'est ce dernier titre que j'ai adopté.

TITRES ET DENSITÉS

	Titres t	Temp.	Densités D	Densités du sel d_1	Densités de l'eau $d'_1 = D - d_1$	Observations. densités de l'eau d_0
1	0,04734	16,6	1,03955	0,04922	0,99033	0,99880
2	0,03583	16,2	1,02950	0,03691	0,99259	0,99897
3	0,01628	16,3	1,01262	0,01648	0,99614	0,99895
4	0,00863	16,0	1,00615	0,00868	0,99747	0,99900
5	0,00592	16,0	1,00392	0,00595	0,99797	0,99900

PUISSANCES RÉFRACTIVES

	l	l_0	L	$\frac{L}{d_1}$	$\frac{L}{t}$	Observations
1	1,1627	0,6811	1,8438	37,46	38,95	
2	0,8661	0,5071	1,3732	37,21	38,33	Moyenne de $\frac{L}{d_1}$ 37,36
3	0,3924	0,2250	0,6174	37,46	37,92	
4	0,2025	0,1216	0,3241	37,32	37,50	
5	0,1402	0,0819	0,2221	37,35	37,52	

Ce sel se comporte comme la plupart des sels précédents. Les puissances réfractives du sel dissous peuvent aussi se calculer à l'aide de la formule générale de laquelle K serait égal à 37,36.

ACÉTATE DE POTASSIUM, $C^2H^3O^3K$. $P_m = 98$

Sel purifié par plusieurs cristallisations brouillées ; il ne précipite ni par l'azotate d'argent ni par l'azotate de baryum ; il contient encore des traces de soude dont on ne parvient pas à le débarrasser.

Le titrage de la dissolution primitive a été fait par pesée directe et vérifié par dosage de la potasse à l'état de sulfate.

TITRAGE	TITRAGE
par pesée directe	par dosage
$P = 217,5317$	$P = 15,3378$
$p = 18,6881$	$SO^4K^2 = 1,1717$
$t = 0,08591$	$p = 1,3198$
	$t = 0,08605$

acétique cristallisable du carbonate de baryum pur lavé à grande eau. L'acétate de baryum ainsi obtenu a été purifié par plusieurs cristallisations brouillées successives jusqu'à ce que, essayé au spectroscope, il ne donne plus les raies des deux autres métaux alcalino-terreux.

On peut obtenir ce sel bien sec ; cependant pendant la dessiccation il se produit toujours du carbonate de baryte, aussi n'ai-je pas déterminé le titre de la dissolution primitive par pesée directe. Le sel purifié comme il vient d'être dit et encore humide a été dissous dans un volume d'eau distillée bouillie suffisant pour obtenir une dissolution ayant à peu près le titre voulu.

Le titre a été déterminé par dosage du baryum à l'état de sulfate.

TITRAGE DE LA LIQUEUR PRIMITIVE

P =	12,2722	P =	7,2990	P =	6,0053
BaSO ⁴ =	0,9562	BaSO ⁴ =	0,5693	BaSO ⁴ =	0,4682
p =	1,0465	p =	0,6234	p =	0,5127
t =	0,08527	t =	0,08541	t =	0,08538

TITRES ET DENSITÉS

	Titres <i>t</i>	Temp.	Densités D	Densités du sel <i>d</i> ₁	Densités de l'eau <i>d</i> ₀ =D— <i>d</i> ₁	Observations densités de l'eau <i>d</i> ₀
1	0,08535	16	1,07163	0,09146	0,98017	0,99900
2	0,05771	16	1,05019	0,06061	0,98958	0,99900
3	0,03279	16,2	1,02865	0,03373	0,99492	0,99897
4	0,01566	16,2	1,01328	0,01587	0,99741	0,99897
5	0,01005	16,5	1,00815	0,01013	0,99802	0,99892
6	0,00670	16,5	1,00514	0,00673	0,99841	0,99892

L'accord entre ces densités et les densités trouvées par les chimistes est très satisfaisant.

PUISSANCES RÉFRACTIVES

	l	l_0	L	$\frac{L}{d_1}$	$\frac{L}{t}$	Observations
1	2,5252	1,4965	4,0217	43,97	47,12	Moyenne de $\frac{L}{d_1}$ 44,09
2	1,9175	0,7486	2,6661	43,99	46,20	
3	1,1639	0,3219	1,4858	44,05	45,31	
4	0,5763	0,1240	0,7003	44,13	44,72	
5	0,3759	0,0715	0,4474	44,16	44,52	
6	0,2572	0,0405	0,2977	44,21	44,44	

$\frac{L}{d_1}$ est sensiblement constant.

AZOTATE DE SODIUM, AzO^3Na . $P_m = 85$

Sel purifié par cristallisations brouillées, exempt de chlorure et de sulfate, desséché dans le vide sur l'acide sulfurique.

Le titrage de la dissolution primitive a été obtenu par pesée directe et vérifié par dosage de sodium à l'état de sulfate de soude.

Titrage
par pesée directe

$$P = 210,0738$$

$$p = 19,8541$$

$$t = 0,09451$$

Titrage
par dosage de la soude
à l'état de sulfate

$$P = 5,3277$$

$$\text{SO}^2\text{N}_a^* = 0,4212$$

$$p = 0,5043$$

$$t = 0,09465$$

C'est le premier titre que j'ai adopté.

TITRES ET DENSITÉS

	Titres t	Temp,	Densités D	Densités du sel d_1	Densités de l'eau $d_0 = D - d_1$	Observation Densités de l'eau d_0
1	0,09451	15	1,06332	0,10061	0,96271	
2	0,06630	15	1,04390	0,06921	0,97469	
3	0,03682	15	1,02379	0,03770	0,98609	0,99915
4	0,01571	15	1,00956	0,01586	0,99370	
5	0,00800	15	1,00442	0,00803	0,99639	

Les densités que j'ai trouvées ne diffèrent que fort peu des densités indiquées par les auteurs. Ainsi pour la dissolution primitive je trouve 1,06332 au lieu de 1,06331.

PUISSANCES RÉFRACTIVES

	l	l_0	L	$\frac{L}{d_1}$	$\frac{L}{t}$	Observations
1	2,9930	2,8961	5,8891	58,54	62,31	
2	2,0823	1,9446	4,0269	58,19	60,74	Moyenne de $\frac{L}{d_1}$
3	1,1860	1,0379	2,2239	58,99	60,39	58,85
4	0,5067	0,4331	0,9398	59,24	59,81	
5	0,2568	0,2198	0,4762	59,27	59,54	

Il est évident que le pouvoir réfringent de ce sel est sensiblement constant quoique la valeur de ce pouvoir calculé à l'aide de la dissolution 2) soit sensiblement plus faible que les valeurs fournies par les autres dissolutions: il est probable, en effet, que quelque erreur fortuite se sera glissée dans les déterminations relatives à cette dissolution. Ce sel se comporte donc comme les sels précédents et ses puissances réfractives peuvent être calculées à l'aide de la formule générale dans laquelle $K = 58,85$.

AZOTATE DE STRONTIUM, $\text{Az}^2\text{O}^6\text{Sr}$. $P_m = 211$

Le sel pur du commerce contient souvent des chlorures et du baryum. J'ai choisi un échantillon fourni comme pur par la maison Billault, qui ne contenait en effet que des traces de chlore ; je l'ai purifié par plusieurs cristallisations brouillées jusqu'à ce que, en dissolution très concentrée, il ne précipite plus par l'azotate d'argent. Le spectroscope ne décèle dans ce sel purifié ni baryum ni calcium.

Le titrage de la dissolution primitive a été fait par dosage de la strontiane à l'état de sulfate.

TITRAGE DE LA DISSOLUTION PRIMITIVE

P =	8,7033	P =	5,3361	P =	5,0083
$\text{SO}^4\text{Sr} =$	0,7195	$\text{SO}^4\text{Sr} =$	0,4407	$\text{SO}^4\text{Sr} =$	0,4117
$p =$	0,8296	$p =$	0,5082	$p =$	0,4747
$t =$	0,09532	$t =$	0,09523	$t =$	0,09478

Moyenne $t = 0,09511$

TITRES ET DENSITÉS

	Titres t	Temp.	Densités D	Densités du sel d_1	Densités de l'eau $d_0 = D - d_1$	Observations
1	0,09511	15	1,08078	0,10280	0,97798	
2	0,07251	15	1,06057	0,07690	0,98367	
3	0,05070	15	1,04170	0,05281	0,98889	Densité
4	0,03142	15	1,02520	0,03221	0,99299	de l'eau
5	0,01189	15	1,00903	0,01199	0,99704	0,99915
6	0,00716	15	1,00513	0,00719	0,99794	

L'accord entre les densités que j'ai trouvées et celles

indiquées par les auteurs n'est pas en général très satisfaisant comme le montre le tableau suivant :

/	1,0808	au lieu de	1,0808
	1,0606	d°	1,0599
	1,0417	d°	1,0397
	1,0252	d°	1,0250
	1,0090	d°	1,0085

Ces divergences tiennent sans doute à ce que dans le calcul des densités contenues dans la seconde colonne (calcul qui a été fait par interpellation à l'aide des densités données dans l'*Agenda du Chimiste*, 1889 page 75), il n'a pas été tenu compte de la majoration de la troisième décimale à laquelle s'arrêtent ces densités.

PUISSANCES RÉFRACTIVES

	l	l_0	L	$\frac{L}{d_1}$	$\frac{L}{l}$	Observations
1	3,6683	1,6825	5,3508	52,05	56,26	
2	2,7928	1,2302	4,0230	52,31	55,48	
3	1,9510	0,8154	2,7664	52,38	54,56	Moyenne de $\frac{L}{d_1}$
4	1,2082	0,4896	1,6978	52,71	54,04	52,55
5	0,4571	0,1733	0,6304	52,58	53,02	
6	0,2755	0,1073	0,3828	53,24(?)	53,46(?)	

Comme pour les sels précédents les valeurs de $\frac{L}{d_1}$ varient beaucoup moins que les valeurs de $\frac{L}{l}$; on peut même regarder sans grande erreur les premières comme sensiblement constantes ; dans la formule des puissances réfractives on aurait $K = 50,80$.

AZOTATE DE BARYUM, Az^2O^6Ba . $P_m = 261$

Comme l'azotate de strontium l'azotate de baryum

pur du commerce contient souvent du chlorure. Il convient donc de purifier avec soin ce sel. On arrive généralement à une purification satisfaisante par des cristallisations brouillées répétées, jusqu'à ce que le sel ne précipite plus par l'azotate d'argent. C'est ainsi que j'ai effectué la purification du sel qui a servi à ces expériences. Il n'est pas toujours aussi facile de débarrasser l'azotate de baryum de la strontiane et de la chaux ; on trouve cependant des échantillons d'azotate de baryum qui ne contiennent que fort peu de ces métaux alcalino-terreux. Ce sont ceux-là qu'il faut choisir car alors, quelques cristallisations brouillées suffisent pour les débarrasser de ces impuretés. Dans le cas actuel la purification a été poussée jusqu'à ce que le sel ne donnât plus au spectroscope les raies des deux autres métaux alcalino-terreux.

La dissolution primitive a été titrée par dosage de la baryte à l'état de sulfate.

TITRAGE DE LA DISSOLUTION PRIMITIVE

P = 5,3749	P = 7,0027	P = 6,4788
SO ⁴ Ba = 0,3134	SO ⁴ Ba = 0,4099	SO ⁴ Ba = 0,3738
p = 0,3511	p = 0,4592	p = 0,4187
t = 0,06532	t = 0,06557	t = 0,06564
Moyenne de t 0,06552		

TITRES ET DENSITÉS

	Titres <i>t</i>	Temp. <i>t</i>	Densités D	Densités du sel <i>d</i> ₁	Densités de l'eau <i>d</i> ' ₀ = D - <i>d</i> ₁	Observations Densités de l'eau <i>d</i> ₀
1	0,06552	20	1,05406	0,06906	0,98500	0,99827
2	0,03016	20	1,02497	0,03091	0,99406	»
3	0,01195	20	1,00988	0,01207	0,99781	»
4	0,00927	17	1,00749	0,00934	0,99815	0,99884
5	0,00431	17	1,00288	0,00432	0,99855	»

Les densités que j'ai trouvées diffèrent sensiblement de celles indiquées par les auteurs, car pour 1) à 20° je trouve 1,0541 au lieu de 1,0547, mais on remarquera que la densité 1,0547 a été calculée par interpolation à l'aide d'une table dont les densités s'arrêtent à la troisième décimale et que j'ignore la valeur de la partie négligée, la divergence entre ces deux densités peut fort bien tenir à la majoration de cette dernière décimale. J'ai pris d'ailleurs le même jour et avec le même picnomètre et les mêmes soins la densité de l'eau distillée à 17° et j'ai trouvé 0,99874 au lieu de 0,99877. Je ne crois donc pas qu'il y ait d'erreur dans les densités que j'indique ; je ne crois pas non plus qu'il y ait d'erreur dans le titrage de la dissolution primitive, l'accord à $\frac{1}{300}$ pris entre les trois titrages me paraît être une garantie suffisante de leur exactitude.

PUISSANCES RÉFRACTIVES

	l	l_0	L	$\frac{L}{d_1}$	$\frac{L}{t}$	Observations
1	2,0870	1,0571	3,1441	45,53	47,99	
2	0,9440	0,3767	1,3207	42,73	43,80	Moyenne de $\frac{L}{d_1}$
3	0,3810	0,0787	0,4597	38,10	38,48	40,43
4	0,2993	0,0549	0,3542	37,92	38,09	
5	0,1413	0,0223	0,1636	37,88	38,00	

Quoique les valeurs de $\frac{L}{d_1}$ varient moins que les valeurs correspondantes de $\frac{L}{t}$, on ne saurait regarder les premières comme constantes, car elles varient environ de $\frac{1}{40}$ de la valeur absolue de la plus faible. Cette variation me paraît être réelle et nullement imputable à des erreurs des mesures optiques, car, précisément pour vérifier les densités, j'ai répété toutes les déterminations pour deux autres échantillons d'azotate de baryum et j'ai, chaque fois, obtenu des

puissances réfractives très voisines de celles que j'indique dans le tableau précédent. Ce sel est donc une exception relativement à la constance du pouvoir réfringent, mais on verra par la suite que le pouvoir réfringent moyen, déduit des expériences précédentes, cadre très bien avec la loi qui constitue la conclusion générale de ce travail. D'ailleurs la variation du pouvoir réfringent diminue avec le titre et pour une dilution suffisante il semble devenir sensiblement constant. On voit, en effet, qu'à partir de la troisième dissolution les pouvoirs réfringents 38,10, 37,92, 37,88 ne diffèrent que fort peu les uns des autres. La moyenne 37,93 de ces trois dernières valeurs cadre encore mieux que la moyenne des cinq pouvoirs réfringents avec les conclusions de ce travail.

CHLORATE DE POTASSIUM, KClO_3 . $P_m = 122$

Ce sel, purifié par cristallisations brouillées avec grand soin, essoré et desséché dans le vide a servi à faire par pesée directe la dissolution primitive dont le titre a été vérifié par évaporation.

TITRAGE	TITRAGE
par pesée directe	par évaporation
$P = 209,0843$	$P = 9,5383$
$p = 9,4945$	$p = 0,4336$
$t = 0,04541$	$t = 0,04566$

TITRES ET DENSITÉS

	Titres t	Temp.	Densités D	Densités du sel d_1	Densités de l'eau $d_0 = D - d_1$	Observations
1	0,04541	13	1,03176	0,04685	0,98491	
2	0,03146	13	1,02189	0,03215	0,98974	
3	0,01803	13	1,01254	0,01826	0,99428	Densité de l'eau
4	0,01027	13	1,00693	0,01034	0,99659	0,99943
5	0,00736	13	1,00484	0,00740	0,99744	
6	0,00429	13	1,00259	0,00430	0,99829	

Il existe entre mes densités et celles de l'*Agenda du chimiste* de telles divergences que j'ai dû répéter plusieurs fois mes déterminations. Or toutes ces déterminations m'ont donné des chiffres sensiblement constants. Je n'hésite donc pas à affirmer que les densités données par cet ouvrage sont certainement erronées.

PUISSANCES RÉFRACTIVES

	l	l_0	L	$\frac{L}{d_1}$	$\frac{L}{t}$	Observations
1	1,0538	1,1538	2,2076	47,12	48,62	
2	0,7301	0,7701	1,5002	46,66	47,69	
3	0,4184	0,4093	0,8277	45,34	45,91	Moyenne de $\frac{L}{d_1}$
4	0,2383	0,2257	0,4640	44,87	45,18	45,45
5	0,1708	0,1582	0,3290	44,50	44,70	
6	0,0996	0,0906	0,1902	44,22	44,34	

OXALATE NEUTRE D'AMMONIAQUE, $C^2O^4(AzH^+)^2$
 $P_m = 124$

Sel donné comme pur par la maison Billault, purifié d'ailleurs par plusieurs cristallisations brouillées.

Le titrage de la dissolution primitive a été fait par dosage de l'acide oxalique à l'état de carbonate de chaux.

TITRAGE DE LA DISSOLUTION PRIMITIVE

P = 7,3301	P = 5,8897	P = 6,7942
CO ³ Ca = 0,3896	CO ³ Ca = 0,3102	CO ³ Ca = 0,3528
p = 0,4831	p = 0,3847	p = 0,4374
t = 0,06591	t = 0,06531	t = 0,06438
Moyenne de t = 0,06530		

TITRES ET DENSITÉS

	Titres <i>t</i>	Temp.	Densités D	Densités du sel <i>d</i> ₁	Densités de l'eau <i>d</i> ' ₀ = D - <i>d</i> ₁	Observations
1	0,06530	15	1,03235	0,06741	0,96494	
2	0,04254	15	1,02078	0,04342	0,97736	
3	0,02661	15	1,01225	0,02693	0,98532	Densité de
4	0,01915	15	1,00847	0,01932	0,98915	l'eau 0,99915
5	0,01254	15	1,00536	0,01261	0,99275	
6	0,00798	15	1,00305	0,00820	0,99504	

PUISSANCES RÉFRACTIVES

	<i>l</i>	<i>l</i> ₀	L	$\frac{L}{d_1}$	$\frac{L}{t}$	Observations
1	3,5431	2,7188	6,2619	92,89	95,89	
2	2,3022	1,7318	4,0340	92,90	94,83	
3	1,4046	1,0991	2,5037	92,97	94,10	Moyenne de $\frac{L}{d_1}$
4	1,0058	0,7948	1,8006	93,23	94,02	93,13
5	0,6641	0,5086	1,1727	93,01	93,51	
6	0,4246	0,3267	0,7513	93,82	94,11	

Les puissances réfractives de ce sel conduisent aux mêmes remarques que les puissances réfractives de la plupart des sels qui précèdent. En effet, les pouvoirs réfringents peuvent être regardés comme constants,

car ceux qui s'écartent le plus de la moyenne 93,13 s'en écartent de $\frac{1}{300}$ seulement. La constante de la formule $n_1^2 - 1 = \frac{k}{\varphi n_0} d_1$ est égale à 93,13.

OXALATE DE POTASSIUM, $C^2O^4K^2$. $P_m = 166$

Sel pur du commerce purifié par plusieurs cristallisations brouillées. Le titrage de la dissolution primitive a été fait par dosage de l'acide oxalique à l'état de carbonate de chaux.

TITRAGE DE LA DISSOLUTION PRIMITIVE

$P = 4,0033$	$P = 5,1118$	$P = 5,7380$
$CaCO^3 = 0,2347$	$CaCO^3 = 0,3001$	$CaCO^3 = 0,3387$
$p = 0,3896$	$p = 0,4981$	$p = 0,5619$
$t = 0,09732$	$t = 0,09744$	$t = 0,09792$

Moyenne de $t = 0,09759$

TITRES ET DENSITÉS

	Titres t	Temp.	Densités D	Densités du sel d_1	Densités de l'eau $d'_0 = D - d_1$	Observations Densités de l'eau
1	0,09759	20	1,07172	0,10459	0,96713	0,99827
2	0,04881	19	1,03473	0,05051	0,98422	0,99847
3	0,02605	19	1,01776	0,02651	0,99125	»
4	0,01887	19	1,01221	0,01910	0,99311	»
5	0,01003	19	1,00579	0,01009	0,99570	»
6	0,00625	19	1,00304	0,00627	0,99677	»

L'accord entre les densités que j'ai trouvées et celles indiquées par les auteurs n'est pas aussi bon que pour la plupart des sels qui précèdent. En effet pour les mêmes dissolutions les densités calculées d'après le

tableau de l'*Agenda du chimiste* seraient à la température 17°5.

- 1) 1,0640
- 2) 1,0327
- 3) 1,0175
- 4) 1,0131

Je ne saurais cependant incriminer mes déterminations car la densité de l'eau prise le jour même et avec le même appareil m'a donné à 20° : 0,99833 au lieu de 0,99827.

Il faudrait admettre que l'erreur, si elle réside dans mes expériences, provient du dosage. En effet, si le titre de la dissolution primitive était 0,0986 au lieu de 0,0976, la divergence entre les densités trouvées et les densités calculées disparaîtrait, mais il faudrait alors admettre qu'il a été commis dans le dosage une erreur de $\frac{1}{100}$, ce qui ne paraît guère compatible avec les résultats des trois dosages que j'ai effectués et qui ne diffèrent les uns des autres au plus que de $\frac{1}{300}$. Au reste, cette erreur, si elle provient de mes déterminations, n'entacherait pas grandement les résultats définitifs.

PUISSANCES RÉFRACTIVES

	l	l_0	L	$\frac{L}{d_1}$	$\frac{L}{t}$	Observations
1	3,7320	2,4748	6,2068	59,37	63,60	
2	1,8734	1,1325	3,0059	59,51	61,58	
3	1,0003	0,5738	1,5741	59,38	60,43	Moyenne de $\frac{L}{d_1}$ 59,81.
4	0,7153	0,4260	1,1413	59,75	60,48	
5	0,3831	0,2202	0,6033	59,81	60,16	
6	0,2412	0,1351	0,3763	60,02	60,21	

Ici encore les puissances réfractives rapportées aux densités du sel varient beaucoup moins que les puis-

sances réfractives rapportées aux titres. Elles varient cependant et croissent légèrement à mesure que la dilution augmente. On remarquera que la variation atteint à peine $\frac{1}{100}$ de la plus petite valeur des pouvoirs réfringents, et par conséquent de $\frac{1}{200}$ de la moyenne 59,81 de ces pouvoirs réfringents.

FORMIATE DE CALCIUM, $(\text{CHO}^2)^2\text{Ca}$. $P_m = 130$

Le formiate de calcium que j'ai trouvé dans le commerce était sensiblement pur et ne contenait pas d'acétate. Je l'ai néanmoins purifié par plusieurs cristallisations brouillées.

Le titrage de la dissolution primitive a été fait par dosage de calcium à l'état de sulfate.

TITRAGE DE LA DISSOLUTION PRIMITIVE

$P = 5,3620$	$P = 7,5022$	$P = 4,9088$
$\text{CaSO}^4 = 0,4840$	$\text{CaSO}^4 = 0,6740$	$\text{CaSO}^4 = 0,4425$
$p = 0,4627$	$p = 0,6442$	$p = 0,4230$
$t = 0,08629$	$t = 0,08587$	$t = 0,08617$
Moyenne de $t = 0,08611$		

TITRES ET DENSITÉS

	Titres t	Temp	Densités D	Densités du sel d'	Densités de l'eau $d'_0 = D - d'$	Observations Densités de l'eau
1	0,08611	14,4	1,06207	0,09146	0,97061	0,99924
2	0,03869	14,4	1,02729	0,03974	0,98755	»
3	0,02045	16,8	1,01360	0,02073	0,99287	0,99887
4	0,01105	16,8	1,00666	0,01112	0,99554	»
5	0,00527	16,8	1,00256	0,00528	0,99728	»

Je n'ai pas trouvé d'éléments pour vérifier les densités que j'ai trouvées, mais j'ai pris les densités de l'eau avant et après celles de ces dissolutions et les nombres que j'ai trouvés ne diffèrent que par la cinquième décimale des densités indiqués par les auteurs.

PUISSANCES RÉFRACTIVES

	l	l_0	L	$\frac{L}{d_1}$	$\frac{L}{t}$	Observations
1	4,1510	2,2754	6,4264	70,27	74,62	
2	1,8742	0,9291	2,8033	70,53	72,46	Moyenne de $\frac{L}{d_1}$ 70,58
3	0,9911	0,4769	1,4680	70,82	71,79	
4	0,5245	0,2647	0,7892	70,95	71,42	
5	0,2505	0,1264	0,3769	71,33	71,51	

Ces puissances réfractives conduisent aux mêmes remarques que la plupart des sels précédents. Elles sont en effet calculables à l'aide de la formule générale dans laquelle on aurait $K = 70,58$.

PHOSPHATE D'AMMONIAQUE, $(\text{AzH}^+)_2\text{HPO}_4$ $P_m = 132$

Sel pur du commerce purifié par cristallisations brouillées. Le titrage de la dissolution primitive a été fait par pesée directe et vérifié par dosage de phosphate avec la liqueur titrée d'acétate d'urane.

TITRAGE DE LA DISSOLUTION PRIMITIVE

$P = 207,0251$	Par la méthode volumétrique
$p = 18,0712$	on a trouvé : 0,08689.
$t = 0,08729$	

TITRES ET DENSITÉS

	Titres t	Temp	Densités D	Densités du sel d_1	Densités de l'eau $d'_0 = D - d_1$	Observations Densités de l'eau
1	0,08729	16	1,04725	0,09142	0,95583	0,99900
2	0,04377	16	1,02310	0,04479	0,97831	»
3	0,02463	16	1,01238	0,02493	0,98745	«
4	0,01489	16,5	1,00708	0,01499	0,99200	0,99892
5	0,00835	16,5	1,00347	0,00838	0,99509	»
6	0,00528	16,5	1,00179	0,00529	0,99650	»

PUISSANCES RÉFRACTIVES

	l	l_0	L	$\frac{L}{d_1}$	$\frac{L}{t}$	Observations
1	3,2005	3,4309	6,6314	72,54	75,97	
2	1,6235	1,6444	3,2679	72,96	74,66	
3	0,9111	0,9179	1,8290	73,37	74,26	Moyenne de $\frac{L}{d_1}$
4	0,5509	0,5499	1,1008	73,44	73,93	73,22
5	0,3113	0,3044	0,6157	73,47	73,74	
6	0,1966	0,1923	0,3889	73,52	73,66	

Pour le phosphate diammonique le pouvoir réfringent est sensiblement constant et les puissances réfractives peuvent être calculées à l'aide de la formule générale dans laquelle $K = 73,22$.

FERROCYANURE DE POTASSIUM, K^+FeCy^6 . $P_m = 368$

Comme tous les sels précédents le ferrocyanure de potassium pur du commerce a été soumis à une nouvelle purification par des cristallisations brouillées.

Le sel ainsi purifié et desséché à la trompe a servi à faire, par pesées directes, la dissolution primitive.

TITRAGE DE LA DISSOLUTION PRIMITIVE

P =	19,96972
Sel cristallisé =	15,1879
p =	13,2444
t =	0,06021

TITRES ET DENSITÉS

	Titres <i>t</i>	Temp.	Densités D	Densités du sel <i>d</i> ₁	Densités de l'eau D - <i>d</i> ₁ = <i>d</i> ' ₀	Observations Densités de l'eau <i>d</i> ₀
1	0,06021	18	1,04027	0,06264	0,97763	0,99866
2	0,04696	»	1,03083	0,04841	0,98242	»
3	0,01862	»	1,01136	0,01883	0,99253	»
4	0,00957	»	1,00520	0,00962	0,99558	»
5	0,00603	»	1,00279	0,00605	0,99674	»

L'accord entre les densités trouvées et les densités indiquées par les auteurs est assez satisfaisant, car la divergence ne porte que sur la quatrième décimale et ne vaut qu'une unité de cette dernière.

PUISSANCES RÉFRACTIVES

	<i>l</i>	<i>l</i> ₀	L	$\frac{L}{d_1}$	$\frac{L}{t}$	Observations
1	3,4884	1,6714	5,1598	82,37	85,70	
2	2,6837	1,2906	3,9743	82,10	84,63	Moyenne de $\frac{L}{d_1}$
3	1,0689	0,4872	1,5561	82,64	83,57	82,40
4	0,5489	0,2448	0,7937	82,51	82,94	
5	0,3459	0,1526	0,4985	82,40	82,67	

Le ferrocyanure de potassium suit donc la même loi, au point de vue des pouvoirs réfringents, que la plupart des sels qui précèdent. La constante de l'expression des puissances réfractives serait $K = 82,40$.

FERRICYANURE DE POTASSIUM, $\text{K}^{\text{e}}\text{Fe}^{\text{e}}\text{Cy}^{\text{e}}$. $\text{P}_m=658$

Comme pour le sel précédent le ferricyanure de potassium a été purifié par des cristallisations brouillées, et le sel rapidement desséché à l'essoreuse a servi à faire la dissolution primitive. Le titrage de cette dernière a été obtenu par pesée du sel anhydre et bien sec et de la dissolution.

TITRAGE DE LA DISSOLUTION PRIMITIVE

$$\begin{aligned} \text{P} &= 212,7765 \\ \mu &= 20,9649 \\ t &= 0,09853 \end{aligned}$$

TITRES ET DENSITÉS

	Titres t	Temp.	Densités D	Densités du sel d_1	Densités de l'eau $d'_0 = D - d_1$	Observations densités de l'eau, d_0
1	0,09853	17,5	1,05400	0,10385	0,95015	0,99875
2	0,06968	»	1,03755	0,07230	0,96525	»
3	0,05275	17,6	1,02803	0,05423	0,97380	0,99873
4	0,04028	»	1,02115	0,04113	0,98002	»
5	0,02803	»	1,01433	0,02843	0,98690	»
6	0,01222	»	1,00554	0,01229	0,99325	»

Les densités trouvées ne diffèrent des densités indiquées par les auteurs que d'une unité de la 4^e décimale.

PUISSANCES RÉFRACTIVES

	l	l_0	L	$\frac{L}{d_1}$	$\frac{L}{t}$	Observations
1	4,5825	3,8615	8,4440	81,31	85,70	
2	3,2115	2,6624	5,8739	81,24	84,30	
3	2,4291	1,9829	4,4120	81,36	83,64	Moyenne de $\frac{L}{d_1}$ 81,31
4	1,8563	1,4886	3,3449	81,33	83,04	
5	1,3711	0,9418	2,3129	81,36	82,52	
6	0,5617	0,4371	0,9988	81,27	81,73	

Le ferricyanure se comporte au point de vue des pouvoirs réfringents comme la plupart des sels précédents. $K = 81,31$.

CHROMATE DE POTASSIUM, K_2CrO_4 . $P_m = 194$

Le sel qui a servi à ces déterminations est le sel pur du commerce purifié de nouveau par cristallisations brouillées. Le titre de la dissolution primitive a été obtenu par pesée directe du sel dissous et de la dissolution.

TITRAGE DE LA DISSOLUTION PRIMITIVE

$$\begin{aligned} P &= 210,1909 \\ p &= 12,5463 \\ t &= 0,05969 \end{aligned}$$

TITRES ET DENSITÉS

	Titres	Temp.	Densités	Densités	Densités	Observations
	t		D	du sel d_1	de l'eau $d_0 = D - d_1$	densités de l'eau d_0
1	0,05969	14	1,04808	0,06256	0,98552	0,99930
2	0,02760	»	1,02152	0,02819	0,99333	»
3	0,01031	»	1,00762	0,01039	0,99723	»
4	0,00853	»	1,00612	0,00858	0,99754	»
5	0,00422	»	1,00266	0,00423	0,99843	»

L'écart entre ces densités et les densités indiquées par les auteurs ne porte que sur la 4^{me} décimale et vaut 2 unités de cette dernière.

PUISSANCES RÉFRACTIVES

	l	l_0	L	$\frac{L}{d_1}$	$\frac{L}{l}$	Observations
1	2,4664	1,0951	3,5615	56,93	59,67	
2	1,1247	0,4745	1,5992	56,73	57,94	Moyenne de $\frac{L}{d_1}$ 56,65
3	0,4240	0,1645	0,5885	56,64	57,08	
4	0,3453	0,1399	0,4852	56,55	56,88	
5	0,1694	0,0692	0,2386	56,41	56,54	

Mêmes remarques que pour les sels précédents;
K = 56,65.

DICHROMATE DE POTASSIUM, $K^2Cr^2O^7$. $P_m = 294$

Sel purifié par plusieurs cristallisations brouillées.
Le titrage de la dissolution primitive a été obtenu par
pesée du sel pur et sec et de la dissolution.

TITRAGE DE LA DISSOLUTION PRIMITIVE

$$P = 212,6537$$

$$p = 13,7081$$

$$t = 0,06446$$

TITRES ET DENSITÉS

	Titres l	Temp.	Densités	Densités du sel d_1	Densités de l'eau $d'_0 = D - d_1$	Observations Densités de l'eau d_0
1	0,06446	18	1,04457	0,06733	0,97724	0,99866
2	0,02694	18,5	1,01733	0,02742	0,98991	0,99856
3	0,01487	»	1,00882	0,01496	0,99386	»
4	0,01059	»	1,00591	0,01065	0,99526	»
5	0,00529	»	1,00223	0,00530	0,99693	»

L'écart entre ces densités et les densités indiquées par les auteurs porte sur la troisième décimale, mais les densités indiquées dans l'*Agenda du chimiste* s'arrêtent précisément à cette troisième décimale.

PUISSANCES RÉFRACTIVES

	l	l_0	L	$\frac{L}{d_1}$	$\frac{L}{t}$	Observations
1	3,3020	1,7023	5,0043	74,33	77,64	
2	1,3516	0,6875	2,0391	74,37	75,69	Moyenne de $\frac{L}{d_1}$
3	0,7362	0,3735	1,1097	74,18	74,63	74,29
4	0,5287	0,2623	0,7910	74,27	74,69	
5	0,2638	0,1296	0,3934	74,23	74,37	

Mêmes remarques que pour la plupart des sels précédents. $K = 74,29$

CHLORURE D'OR ACIDE, AuHCl^4 . $P_m = 339$

Sel pur du commerce.

Le titrage de la dissolution primitive a été fait par dosage de l'or à l'état métallique.

TITRAGE DE LA DISSOLUTION PRIMITIVE

1) $P = 6,3022$	2) $P = 5,9444$	3) $P = 4,3781$
or $= 0,1463$	or $= 0,1381$	or $= 0,1018$
$p = 0,2530$	$p = 0,2388$	$p = 0,1761$
$t = 0,04015$	$t = 0,04017$	$t = 0,04022$

TITRES ET DENSITÉS

	Titres t	Temp.	Densités D	Densités du sel d_1	Densités de l'eau $d'_0 = D - d_1$	Observations Densités de l'eau d_0
1	0,04018	15	1,02997	0,04139	0,98858	0,99915
2	0,02411	»	1,01740	0,02453	0,99287	»
3	0,01615	»	1,01126	0,01633	0,99493	»
4	0,00809	»	1,00508	0,00813	0,99695	»

PUISSANCES RÉFRACTIVES

	l	l_0	L	$\frac{L}{d_1}$	$\frac{L}{l}$	Observations
1	1,4611	0,8400	2,3011	55,60	57,27	
2	0,8671	0,4991	1,3662	55,70	56,67	Moyenne de $\frac{L}{d_1}$ 55,95
3	0,5779	0,3354	0,9133	55,93	56,55	
4	0,2852	0,1749	0,4601	56,59	56,87	

Ce sel est susceptible des mêmes observations que la plupart des sels précédents. On remarquera, toutefois, que le pouvoir réfringent de la dissolution (4) est sensiblement plus fort que ceux des trois premières dissolutions. Il est possible que cet écart soit dû à une erreur dans la détermination de la densité; j'ai, en effet, déterminé les densités de dissolutions voisines de 0,00809 et j'ai obtenu pour cette dernière, par interpolation, une densité 1,00518 qui s'écarte sensiblement de la densité trouvée, et qui donnerait pour pouvoir réfringent 55,6; alors la moyenne des pouvoirs réfringents serait 55,7 au lieu de 55,95.

CHAPITRE III

SOMMAIRE :

1^o Loi des pouvoirs réfringents moléculaires.

2^o Relation entre les pouvoirs réfringents moléculaires et la valence de la partie métallique des sels.

3^o Poids optiquement équivalents.

4^o Analogie des faits précédents avec d'autres phénomènes de la physique.

5^o Conclusions.

I

LOIS DES POUVOIRS RÉFRINGENTS MOLÉCULAIRES

Il ressort de l'ensemble des déterminations qui précèdent que aucune des grandeurs $\frac{L}{d_1}$, $\frac{L}{t}$, n'est absolument constante pour un même sel ; mais que cependant les variations de la première de ces grandeurs sont beaucoup moins fortes que celles de la seconde, et peuvent dans une première approximation être négligées. Ce résultat se rapproche des résultats analogues que les physiciens ont trouvés pour d'autres corps relativement au pouvoir réfringent, de telle sorte que pour la plupart des sels étudiés il semble que les puissances réfractives (L) soient une fonction de la densité du sel dans la dissolution de la forme.

$$n_1^2 - 1 = \frac{K}{\rho \cdot n_0} \rho_1$$

expression dans laquelle K aurait pour chaque sel une valeur déterminée et distincte, en quelque sorte caractéristique.

Je n'ai malheureusement pas pu déterminer la constante de réfraction A qui m'eût permis de calculer les pouvoirs réfringents par rapport à cette constante ; mais il est probable, d'après ce que l'on sait sur les pouvoirs réfringents ainsi considéré que l'expression

$$\frac{A-1}{d_1} = \text{Constante.}$$

serait plus exacte.

A la vérité ce n'est point dans le but d'établir la constance du pouvoir réfringent que j'ai entrepris ces recherches et si je signale les résultats qui précèdent c'est uniquement parce qu'ils se rapprochent des résultats analogues établis pour d'autres corps ; je ne veux retenir de ce que je viens de dire que ce fait, que les pouvoirs réfringents, déduits pour un même sel de ses dissolutions diffèrent assez peu les uns des autres pour qu'il me soit permis de considérer dans ce qui suit la moyenne de ces pouvoirs réfringents.

J'ai signalé au fur et à mesure qu'ils se présentaient les sels pour lesquels la puissance réfractive n'est pas directement proportionnelle à la densité d_1 . Ces sels sont au nombre de trois (Chlorhydrate d'ammoniaque, azotate de baryum, chlorate de potassium). Mais on remarquera que pour deux d'entre eux (azotate de baryum et chlorate de potassium) ces pouvoirs réfringents tendent pour des dissolutions assez diluées à devenir constants. J'ignore les limites vers lesquelles tendent ces pouvoirs réfringents et je ne trouve pas dans mes déterminations les éléments nécessaires pour établir et pour déterminer la loi et les causes de ces anomalies. Quoique je puisse ici moins

légitimement que pour les autres sels considérer la moyenne des pouvoirs réfringents, je l'ai fait cependant me réservant de montrer pour chacun de ces sels trois sels dans quel sens et de quelle façon sont modifiés par ces variations les considérations générales aux quelles je vais être conduit.

On peut encore trouver dans ces tableaux une vérification des résultats qu'a signalé le premier M. B. Walter ⁽¹⁾ du moins en ce qui concerne les sels que nous avons l'un et l'autre étudiés, mais pour cela il faut considérer les grandeurs portées dans la colonne l , qui sont, on se le rappelle, proportionnelles à $N^2 - n_0^2$ et diviser ces grandeurs par les titres correspondants : On obtient ainsi un quotient qui pour n'être pas identique au quotient $\frac{n-n_0}{p}$ adopté par Walter, n'en diffère que par le facteur $n+n_0$ or ce facteur lui-même ne diffère pas beaucoup de $2n_0$; c'est-à-dire qu'il peut, dans les limites de mes expériences être considéré comme constant.

Pouvoirs réfringents moléculaires. — Mais on arrive à d'autres conclusions plus générales et assez inattendues par la comparaison des pouvoirs réfringents que contiennent ces tableaux. Si tout d'abord, on compare les pouvoirs réfringents moyens des sels d'un même acide et construits sur le même type on remarque qu'ils sont sensiblement inversement proportionnels aux poids moléculaires, de telle sorte que, pour ces sels, le produit du pouvoir réfringent par le poids moléculaire, produit que j'appellerai désormais *pouvoir réfringent moléculaire*, est un nombre sensiblement constant.

(1) *Loc-cit.*

Ainsi pour les chlorures d'éléments univalents, on a :

	P_m	$\frac{L}{d_1}$	$\frac{L}{d_1} \cdot P_m$
AzH ⁺ Cl	53,5	102,8	5500
KCl	74,5	66,4	4947

Pour les azotates de métaux bivalents :

Sr(AzO ³) ²	211	50,8	10719
Ba(AzO ³) ²	261	40,8	10657

Pour les chlorures de métaux bivalents :

HgCl ²	271	37,4	10125
BaCl ²	208	51,2	10650

Sans doute ces produits ne sont pas, pour un même type de sel, absolument égaux, mais ils sont bien plus voisins que ne le sont les produits analogues pour des sels très différents, comme l'oxalate neutre d'ammoniaque, le nitrate de soude, le chlorure neutre d'or par exemple. Il semble d'après ces quelques exemples que les *sels construits sur le même type, qui ont la même fonction chimique, ont aussi le même pouvoir réfringent moléculaire*. Les déterminations sur lesquelles je me base sont, il est vrai, peu nombreuses, mais n'est-il pas frappant que tous les sels qui ont même type alors même que les poids moléculaires sont parfois très divers aient des pouvoirs réfringents moléculaires très voisins, tandis que des sels de poids moléculaires peu différents mais appartenant à des types divers ont des pouvoirs réfringents moléculaires très différents ? Voici par exemple, réunis dans le tableau suivant quelques groupes de sels ayant des poids moléculaires voisins mais appartenant à des types divers ; on voit que les pouvoirs réfringents moléculaires sont aussi très différents.

		P_m	$\frac{L}{d_1}$	$\frac{L}{d_1} \cdot P_m$
1	$\left\{ \begin{array}{l} \text{AuCl}^3 \\ \text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7 \end{array} \right.$	303	53,3	16141
		294	74,2	21827
2	$\left\{ \begin{array}{l} \text{PtCl}^4 \\ \text{K}^4\text{FeCy}^6 \end{array} \right.$	339	58,3	19774
		368	82,4	30327
3	$\left\{ \begin{array}{l} \text{KClO}^3 \\ (\text{AzH}^4)^2\text{C}^2\text{O}^4 \end{array} \right.$	122	45,5	5545
		124	93,1	11548

L'influence de la constitution chimique ressort d'ailleurs mieux encore de la comparaison des pouvoirs réfringents moléculaires de tous les sels étudiés et que je réunis dans le tableau général suivant :

	P_m	$\frac{L}{d_1}$	$\frac{L}{d_1} \cdot P_m$	en nombres ronds $\times \frac{1}{100}$
$(\text{AzH}^4)^2\text{SO}^4$	132	78,6	10375	104
AzH^4Cl	53,5	102,8	5500	55
KCl	74,5	66,4	4946	50
BaCl^2	208	51,2	10650	107
AuCl^3	303	53,3	16140	160
PtCl^4	339	58,3	19774	198
AuHCl^4	339	56,9	19272	193
HgCl^2	271	37,4	10119	101
$\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2\text{K}$	98	50,0	4902	49
$(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{Ba}$	255	44,1	11243	112
NaAzO^3	85	58,9	5003	50
$\text{Ba}(\text{AzO}^3)^2$	261	40,4	10552	106
NaCl	58,5	89,0	5207	52
$\text{Sr}(\text{AzO}^3)^2$	211	50,5	10645	106
KClO^3	122	45,5	5545	55
$(\text{AzH}^4)^2\text{C}^2\text{O}^4$	124	93,1	11548	115
$\text{K}^2\text{C}^2\text{O}^4$	166	59,8	9929	99
$\text{Ca}(\text{CHO}^2)^2$	130	70,6	9175	92
$\text{PO}^4\text{H}(\text{AzH}^4)^2$	132	73,2	9664	97
K^4FeCy^6	368	82,4	30327	303

	P_m	$\frac{L}{d_1}$	$\frac{L}{d_1} \cdot P_m$	en nombres ronds $\times \frac{1}{100}$
$K^6Fe^2Cy^{12}$	658	81,3	53501	535
K^2CrO^4	194	56,6	10988	110
$K^2Cr^2O^7$	294	74,2	21837	218

On remarque tout d'abord que ces sels peuvent être groupés en catégories de sels ayant à peu près le même pouvoir réfringent moléculaire. On aura ainsi :

I

	Pouvoirs réfringents moléculaires	
AzH^4Cl	55	
KCl	50	
$NaCl$	52	Dont le pouvoir réfringent
$KC^2H^3O^2$	49	moléculaire moyen $\times \frac{1}{100}$
$NaAzO^3$	50	est 51,8
$KClO^3$	55	

II

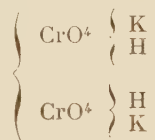
$BaCl^2$	107	
$HgCl^2$	101	
$Ba(C^6H^3O^2)^2$	112	
$Ba(AzO^3)^2$	106	Dont le pouvoir réfringent
$Sr(AzO^3)^2$	108	moléculaire moyen $\times \frac{1}{100}$
$(AzH^4)^2C^2O^4$	115	est 104
$K^2C^2O^4$	99	
$Ca(CHO^2)^2$	92	
$(AzH^4)^2SO^4$	104	
$(AzH^4)^2HPO$	97	
K^2CrO^4	110	

III

PtCl ⁴	198	Dont le pouvoir réfringent
AuHCl ⁴	193	moléculaire moyen $\times \frac{1}{100}$
K ² Cr ² O ⁷	218	est 203

Enfin on aurait le chlorure d'or neutre, le ferrocyanure de potassium et le ferricyanure de potassium qui constitueraient trois autres groupes dont ils seraient chacun le terme unique.

Or, si l'on cherche ce qu'ont de commun les différents sels appartenant à un même groupe on remarque qu'ils ont tous la partie métallique de même valence. Il y a cependant deux exceptions : le phosphate diammonique dont la partie métallique H(AzH³)³ possède trois valences et qui devrait appartenir au même groupe que le chlorure neutre d'or ; l'autre le bichromate de potassium qui ne possède que deux valences et qui devrait appartenir à la même catégorie que le chlorure de baryum. Mais les chimistes admettent qu'en dissolution la constitution du bichromate de potassium est différente de celle que lui assigne sa formule et lui attribuent alors la formule



D'après cette hypothèse, que les données de la chimie confirment, ce sel serait bien à sa place dans le groupe que lui attribue son pouvoir réfringent moléculaire et ne ferait pas par conséquent exception. L'anomalie que présente le phosphate diammonique

n'est pas aussi facile à interpréter ; il faudrait en effet, pour que l'on puisse regarder ce sel comme normal, admettre que H fait partie avec PO^4 d'un radical acide (PO^4H). Sans méconnaître tout ce qu'une semblable hypothèse aurait de contraire aux données actuelles de la chimie, je ferai cependant remarquer qu'elle serait conforme aux conséquences que l'on peut tirer d'autres lois de la physique telles que la loi de l'électrolyse des sels dissous et la loi des conductibilités électriques des dissolutions salines étendues, lois dont je montrerai par la suite la grande analogie avec les faits qui précèdent.

On peut donc dire que tous les sels (sauf le phosphate diammonique) que je viens d'étudier, obéissent à la loi suivante :

Tous ces sels, dont la partie métallique possède la même valence, au sens que les chimistes accordent à ce mot, ont aussi même pouvoir réfringent moléculaire.

II

VALENCES ET POUVOIRS RÉFRINGENTS

Il est enfin une dernière relation qui ressort de ces expériences. Si l'on compare entre eux les pouvoirs réfringents moyens des sels de valences différentes on est frappé de ce fait que ces pouvoirs réfringents moyens paraissent être des multiples d'un même nombre et qu'ils sont une fonction linéaire de la

ticulier des ferricyanures, la propriété d'être aussi quadrivalent (ferricum) et de donner alors naissance par l'union de deux atômes à une molécule hexavalente $(\text{Fe} = \text{Fe})^{\text{vi}}$. C'est cette molécule hexavalente qui existerait dans le ferricyanure. Cette hypothèse est-elle nécessaire ? est-elle légitime ? quelques chimistes le nient. Sans vouloir trancher une aussi importante question, je me contenterai de faire remarquer qu'en laissant aux éléments métalliques du ferricyanure de potassium les valeurs que leur font attribuer la plupart de leurs composés, c'est-à-dire en admettant que le nombre de valences de $\text{K}^{\text{vi}}\text{Fe}^{\text{vi}}$ est 10, ce sel se rapproche beaucoup plus de la loi précédente que si l'on admet que $\text{K}^{\text{vi}}\text{Fe}^{\text{vi}}$ possède 12 valences.

Influence des erreurs possibles sur les résultats généraux qui viennent d'être établis. — Les divergences que j'ai signalées, entre mes densités et les densités trouvées par différents auteurs ne troubleraient pas, sensiblement du moins, les résultats qui précèdent, si les écarts étaient imputables à mes déterminations ; on trouverait, en corrigeant ces dernières, des pouvoirs réfringents moléculaires qui se rapprocheraient un peu plus ou un peu moins des moyennes trouvées sans que jamais les écarts soient assez considérables pour troubler les relations précédentes. Ainsi tant que l'écart entre les densités ne porte que sur la quatrième décimale la différence des pouvoirs réfringents ne porte que sur les dizaines et tantôt rapproche, tantôt éloigne le pouvoir réfringent moléculaire de la moyenne de chaque groupe. C'est ainsi que pour le chlorure de potassium, l'azotate de baryum, l'oxalate neutre de potassium, les pouvoirs réfringents moléculaires se rapprocheraient de cette

moyenne ; ils s'en éloigneraient au contraire pour le chlorure de baryum et l'azotate de strontium.

Enfin pour quelques sels dont le pouvoir réfringent varie avec la dilution de la dissolution (chlorhydrate d'ammoniaque, azotate de baryum, chlorate de potasse) j'ai néanmoins considéré la moyenne de ces diverses grandeurs ; je commets ainsi une erreur dont il convient d'apprécier l'importance. Pour le chlorhydrate d'ammoniaque le pouvoir réfringent moléculaire, que j'ai trouvé égal en moyenne à 5500, varie en allant des dissolutions les plus concentrées aux dissolutions les plus déluées de 5618 à 5350 ; on voit par là que le pouvoir réfringent moléculaire se rapproche de la moyenne 5180 des groupes des sels à une seule valence à mesure que la dilution augmente. Pour l'azotate de baryum ; le pouvoir réfringent moléculaire varie dans le même sens de 11876 à 9892 ; non seulement il se rapproche de la moyenne il la dépasse même. Enfin pour le chlorate de potassium nous pouvons faire les mêmes remarques que pour le chlorure d'ammonium puisque le pouvoir réfringent moléculaire de ce sel varie de 5746 à 5392. Ces trois sels tendent donc à devenir normaux à mesure qu'ils sont considérés en dissolutions plus étendues.

On peut enfin se demander si la loi qui précède (loi des pouvoirs réfringents moléculaires) est une loi approchée, comme l'est la loi de Mariotte ou bien si elle est une loi limite. Les écarts qui existent entre les pouvoirs réfringents moléculaires des différents sels appartenant à un même groupe sont trop considérables pour qu'il soit possible d'admettre que cette loi soit une loi limite dont les écarts seraient dus à des erreurs qui se seraient glissées soit dans les titrages

soit dans la détermination des densités, soit dans les mesures optiques ; car, d'une part, le titrage des dissolutions primitives des sels que j'ai étudiés était en général très facile et d'autre part il faudrait pour les sels qui s'écartent le plus de la moyenne que les erreurs eussent porté, pour les densités, sur la 3^e décimale et sur la 1^{re} pour les valeurs de l ; il faudrait de plus que ces deux erreurs eussent été pour les dissolutions, faites à l'aide d'une dissolution primitive, proportionnelles aux titres de ces dissolutions. Je ne me suis d'ailleurs pas contenté d'une seule série de déterminations pour chaque sel, j'en ai fait au moins deux souvent trois, particulièrement pour les sels qui s'écartent le plus de la moyenne, et chaque série m'a donné des résultats très voisins de ceux que je rapporte dans ce travail. Il ne me paraît donc pas probable que de nouvelles recherches faites sur les mêmes sels et à la même température donnent des pouvoirs réfringents moléculaires plus voisins les uns des autres que ceux que j'ai trouvés ; la relation que je signale entre les poids et les pouvoirs réfringents moléculaires n'est donc qu'approchée, du moins dans les limites de mes expériences. Mais il est possible qu'en faisant varier les conditions expérimentales dans lesquelles je me suis placé, en particulier la température, l'on arrive à serrer de plus près cette relation mais ce sont là des recherches très délicates, très difficiles à conduire avec l'identimètre et que je n'ai pu encore entreprendre.

III

POIDS OPTIQUEMENT ÉQUIVALENTS

Les faits qui précèdent montrent que les poids moléculaires, pas plus d'ailleurs que les équivalents chimiques, acceptés actuellement, ne représentent des poids qui soient équivalents au point de vue optique ; mais ils donnent les rapports qui existent entre ces poids et les poids moléculaires et permettent par conséquent de calculer ces grandeurs en fonction les unes des autres. Je dis que *les poids de deux sels sont équivalents au point de vue optique lorsque, dissous dans le même volume de dissolution, ils possèdent même puissance réfractive*. Il ressort de cette définition que les poids optiquement équivalents des sels de même valence sont proportionnels aux poids moléculaires eux-mêmes, et que les poids optiquement équivalents des sels des valences différentes sont théoriquement proportionnels au quotient du poids moléculaire par le nombre de valences de la partie métallique de ces sels. Ainsi les poids équivalents du :



dont les poids moléculaires respectifs sont :

74,5, 303, 271, 261, 368, 294

seraient

$$\frac{74,5}{1}=74,5, \quad \frac{303}{3}=101, \quad \frac{271}{2}=135,5, \quad \frac{261}{2}=130,5, \quad \frac{368}{6}=61,3, \quad \frac{294}{4}=73,5$$

On pourrait ainsi trouver les poids optiquement équivalents de tous les autres sels que j'ai étudiés. Or il est remarquable que ces poids optiquement équivalents sont *précisément aussi équivalents au point de vue chimique*, car ils représentent tous des poids de sels équivalents strictement à 74,5 de chlorure de potassium.

On peut aussi trouver dans les tableaux documentaires les éléments nécessaires au calcul des équivalents réfractionnaires des métaux et des radicaux électro-négatifs. Quoique les déterminations de ce genre soient basées sur une hypothèse que les travaux de Dulong infirment, elles ont acquis cependant, depuis quelques années, une telle importance, qu'il n'est pas sans intérêt de montrer à quelles conclusions conduisent les faits qui font l'objet de ce travail. Les équivalents réfractionnaires, du moins pour les sels que j'ai étudiés, paraissent être sensiblement constants pour un même métal qu'elle que soit la combinaison dans laquelle on le considère. On est alors conduit à admettre que les différents radicaux électro-négatifs tels que Cl , SO^4 , ClO^3 , AzO^3 , C^2O^4 , etc., ont des équivalents de réfractions égaux ou multiples d'un même nombre, ce qui suppose que les éléments chimiques qui les constituent n'ont pas d'équivalents réfractionnaires proprement dits. Les métaux auraient alors des équivalents de réfraction qui seraient entre eux dans le même rapport que les pouvoirs réfringents moléculaires, c'est-à-dire que les métaux de même valence auraient des équivalents réfractionnaires égaux, et les métaux de valences différentes auraient des équivalents réfractionnaires proportionnels à leurs valences respectives. Si l'on cherche maintenant quels sont les poids des métaux qu'il faut considérer pour avoir

des équivalents réfractionnaires égaux, on voit qu'il suffit, pour obtenir ces poids de diviser, pour chacun d'eux, le poids atomique par la valence de l'élément. Ainsi on aurait pour :

K,	Ba,	Au,	Pt
dont les poids atomiques sont :			
39,	137,	196,	197
comme poids optiquement équivalents.			

$$\frac{39}{1} = 39, \quad \frac{137}{2} = 68,5, \quad \frac{196}{3} = 65,5, \quad \frac{197}{4} = 49,25$$

Comme pour les sels, on remarquera que ces poids d'éléments métalliques optiquement équivalents sont aussi chimiquement équivalents, puisqu'ils se combinent tous au même poids d'un même métalloïde, le chlore par exemple.

IV

ANALOGIE DES FAITS QUI PRÉCÈDENT AVEC D'AUTRES PHÉNOMÈNES DE LA PHYSIQUE

Les faits que je viens de rapporter paraissent être si intimement liés à la constitution moléculaire des sels que l'on ne saurait être surpris de trouver soit dans les travaux des physiciens sur les pouvoirs réfringents des sels, soit dans des recherches relatives à d'autres propriétés physiques des dissolutions salines des résultats analogues à ceux que je viens de faire connaître. Je me propose de montrer sommairement qu'il en est réellement ainsi :

Equivalents optiques des éléments. — On sait que Gladstone et à sa suite Haagen et Kanonnikow, admettant que le pouvoir réfringent moléculaire d'un composé est égal à la somme des pouvoirs réfringents moléculaires des éléments, se sont attachés à la détermination des pouvoirs réfringents moléculaires des éléments chimiques, pouvoirs réfringents auxquels ils ont donné le nom d'équivalents de réfraction. Partant de cette hypothèse ces savants admettent que l'on peut calculer le pouvoir réfringent moléculaire d'un sel à la condition de supposer que chacun des composants possède un pouvoir qui lui soit propre. De mon côté j'arrive à une conclusion bien différente puisque j'annonce que tous les sels de même valence ont même pouvoir réfringent moléculaire. Ce qui suppose que tous les métaux ont même équivalent de réfraction. Ces deux propositions sont absolument opposées mais il suffira de faire remarquer que ces auteurs se sont adressés, pour faire leurs déterminations, tantôt à des sels anhydres, tantôt à des sels se dissolvant dans l'eau avec grand dégagement de chaleur, cristallisant avec beaucoup d'eau et très fortement unis à cette dernière. Or, nous ne savons pas qu'elle quantité d'eau de pareils sels conservent dans leurs dissolutions mais il est très probable qu'ils en conservent. On conçoit que dans ces conditions la détermination des équivalents de réfraction ne soit pas possible d'une façon rigoureuse, car, on attribue au sel anhydre, un pouvoir réfringent dont une partie inconnue revient à l'eau unie au sel. C'est sans doute ce qui explique pourquoi le même auteur ou bien des auteurs différents ne soient pas toujours arrivés pour un même élément à un même équivalent de réfraction. Voici

par exemple, pour montrer les divergences qui existent entre les différents auteurs les équivalents réfractionnaires qui ont été trouvés pour l'argent, le calcium, le strontium et le phosphore.

	Gladstone	Haagen	Kanonnikow
Argent	15,4	20,22	13,20
Calcium	13,7		9,33
Strontium	13,6		11,2
Phosphore	18,3	14,9	

On pourrait citer encore de nombreuses autres divergences.

Ces divergences ne tiennent pas seulement à la cause que je viens de signaler, elles dépendent encore de la nature du sel dans la constitution duquel entre l'élément considéré. On conçoit en effet que le chlore, par exemple, n'aura pas le même équivalent optique dans le chlorure de potassium et dans le chlorate de potasse qui possèdent tous les deux le même pouvoir réfringent moléculaire.

Telles sont les causes qui expliquent pourquoi les auteurs précités, Gladstone en particulier, ont trouvé pour un même élément plusieurs équivalents réfractionnaires. Mais quelques indécisions qui existent dans les déterminations de Gladstone les équivalents calculés par cet auteur ne laissent pas cependant de

montrer l'influence de la valence des éléments. Ainsi, les équivalents réfractionnaires

des métaux univalents	sont en général	compris entre	5 et	8
ceux » bivalents	»	»	10 et	16
ceux » trivalents	»	»	22 et	25

Qui ne voit que ces équivalents optiques forment ici des groupes dont les moyennes sont sensiblement proportionnelles à la valence ?

Mais si nous passons à la comparaison des pouvoirs réfringents moléculaires avec les pouvoirs dispersifs et les conductibilités électriques des dissolutions salines nous trouvons des relations bien plus intimes,

MM. Barbier et Roux ont, en effet, constaté que les pouvoirs dispersifs des sels permettent lorsqu'ils sont rapportés à la molécule, des remarques analogues à celles que je viens de faire au sujet des pouvoirs réfringents ; c'est-à-dire que tous les sels ayant même valence de la partie métallique ont aussi même pouvoir dispersif moléculaire, et que les pouvoirs dispersifs moléculaires des sels sont proportionnels à la valence de la partie métallique.

A la vérité on ne saurait être surpris d'une pareille analogie, car la réfraction et la dispersion sont deux phénomènes étroitement liés ensemble ; mais bien plus inattendue est la relation qui existe entre les conclusions de ce travail et la loi des conductibilités électriques des dissolutions étendues telle que l'a énoncé M. Bouty. Pour établir cette relation il me suffira de

placer en regard les résultats de M. Bouty et les miens traduits dans le même langage chimique. C'est, en effet, la seule différence des notations qui empêche le parallélisme de ces deux ordres de faits d'apparaître immédiatement dans toute sa rigueur.

M. Bouty a établi en 1884 que les dissolutions salines étendues et contenant toutes, sous le même volume un équivalent des différents sels simples et neutres ont même conductibilité électrique. Or, la conductibilité d'une dissolution est à peu de chose près la conductibilité du sel lui-même. M. Bouty a donc pu dire que tous *les sels simples et neutres ont même conductibilité moléculaire*. Si l'on considère des sels acides et doubles il faut pour que les *conductibilités soient identiques que les dissolutions contiennent des poids de sels qui soient précisément équivalents à un sel simple et neutre quelconque, le chlorure de potassium par exemple*.

A bien considérer les résultats de M. Bouty et les miens on voit que les poids de sels qu'il faut prendre pour avoir soit des conductibilités moléculaires, soit des puissances réfractives égales sont en général identiquement les mêmes. En effet, si au lieu de faire intervenir dans mes résultats les poids moléculaires on emploie les équivalents chimiques on arrive pour les pouvoirs réfringents moléculaires des sels à des conclusions identiques en général à celles qui découlent des recherches de M. Bouty et *vice versa*. C'est ce qui ressort du tableau suivant :

TABLEAU DES POIDS RELATIFS NÉCESSAIRES
POUR OBTENIR

même conductibilité électrique moléculaire (formules en équivalents)	même puissance réfractive moléculaire (formules en atomes)
KCl = 74.5	KCl = 74.5
AzH ⁴ Cl = 53.5	AzH ⁴ Cl = 53.5
	KC ² H ³ O ² = 98
NaO, AzO ⁵ = 85	NaAzO ³ = 85
KO, ClO ⁵ = 122	KClO ³ = 122
AzH ⁴ O, SO ³ = 66	$\frac{1}{2}$ (AzH ⁴) ² SO ⁴ = 66
BaCl = 104	$\frac{1}{2}$ BaCl ² = 104
BaO, AzO ⁵ = 130.5	$\frac{1}{2}$ Ba(AzO ³) ² = 130.5
$\frac{1}{3}$ Au ² Cl ³ = 101	$\frac{1}{3}$ AuCl ³ = 101
$\frac{1}{2}$ PtCl ² = 85	$\frac{1}{4}$ PtCl ⁴ = 85
$\frac{1}{2}$ C ⁴ K ² O ⁸ = 83	$\frac{1}{2}$ K ² C ² O ⁴ = 83
KO, CrO ³ = 98	$\frac{1}{2}$ K ² CrO ⁴ = 98
$\frac{1}{2}$ C ⁴ H ³ BaO ⁴ = 127.5 ⁽¹⁾	$\frac{1}{2}$ (C ² H ³ O ²) ² Ba = 127.5
$\frac{1}{2}$ C ⁴ (AzH ⁴) ² O ⁸ = 62	$\frac{1}{2}$ (AzH ⁴) ² C ² O ⁴ = 62
$\frac{1}{2}$ C ² HCaO ⁴ = 65	$\frac{1}{2}$ Ca(CHO ²) ² = 65

L'accord se poursuit encore jusqu'au phosphate diammonique. En effet, M. Bouty a montré que pour obtenir des conductibilités égales il faut prendre des poids de ce phosphate proportionnels au quotient du poids moléculaire du sel considéré par le nombre d'équivalents d'hydrogène remplacés ; c'est à une conclusion identique que je suis arrivé pour le pouvoir réfringent moléculaire du phosphate diammonique.

[1] Les sels qui suivent n'ont pas été étudiés par M. Bouty, mais par analogie avec les sels similaires, on peut admettre que les poids que j'indique ici sont bien les poids qu'il faut employer pour avoir des conductibilités moléculaires égales.

L'accord cesse, il est vrai, pour trois composés : le bichromate de potassium, le ferrocyanure et le ferricyanure de potassium, car pour obtenir des conductibilités égales il faut prendre des poids de ces sels proportionnels aux poids moléculaires respectifs divisés par le nombre d'équivalents de potassium qu'ils contiennent, résultat qui, pour ces deux derniers sels, confirment la constitution que leur attribuent les chimistes, tandis que d'après les pouvoirs réfringents moléculaires il faudrait les regarder comme de véritables cyanures doubles.

Mais à part ces trois exceptions, on voit que l'accord est complet, de telle sorte que l'on pourrait dire que :
 1° *Tous ces sels neutres et simples ont même conductibilité moléculaire et qu'ils ont aussi même pouvoir réfringent moléculaire.*

2° *La conductibilité moléculaire, de même que le pouvoir réfringent moléculaire, d'un sel est fonction de la valence de la partie métallique de ce sel.* Cette relation est la suivante : *Les conductibilités moléculaires et les pouvoirs réfringents moléculaires de tous ces sels sont respectivement le produit d'un même nombre constant par le nombre de valence de la partie métallique des sels considérés, exemples :*

Formules en atomes	Nombre de valences de la partie métallique	Conductibilités moléculaires	Pouvoirs réfringents moléculaires
KCl	1	$1 \times \frac{1}{15,4}^{(1)}$	1×5200
BaCl ²	2	$2 \times \frac{1}{15,4}$	2×5200
AuCl ³	3	$3 \times \frac{1}{15,4}$	3×5200
PtCl ⁴	4	$4 \times \frac{1}{15,4}$	4×5200

(1) Résistance spécifique du chlorure de potassium.

On trouverait les mêmes analogies, et aussi les mêmes désaccords entre la loi de Faraday et les puissances réfractives moléculaires des sels.

V

CONCLUSIONS

Il ressort de l'ensemble de ce travail des relations nouvelles entre les pouvoirs réfringents, les poids moléculaires et la valence des métaux d'un certain nombre de sels. Ces relations sont les suivantes :

1° Tous ceux des sels étudiés qui ont même valence de la partie métallique ont aussi même pouvoir réfringent moléculaire.

2° Pour tous ces sels, le pouvoir réfringent moléculaire est fonction de la valence de la partie métallique.

On objectera peut-être que le nombre des sels étudiés est bien restreint et que ces conclusions ne sauraient être légitimement généralisées à tous les autres. Je m'associe d'autant plus à cette observation que j'ai en effet étudié un certain nombre d'autres sels qui ne se comportent pas comme ceux dont je viens de parler. Ces sels sont en général très hydratés et donnent naissance lorsqu'on les dissout anhydres dans l'eau distillée à un effet thermique très important. Il n'est cependant pas impossible de les faire rentrer dans les lois précédentes, mais il faut alors tenir compte de l'eau de combinaison ce qui nécessite l'étude préalable des densités des dissolutions. C'est là une étude que j'ai

entreprise depuis quelque temps déjà, mais qui est loin encore d'être terminée. Les résultats qui constituent les conclusions de ce travail m'ont d'ailleurs paru assez intéressants par eux-mêmes pour que je me décide à les soumettre au jugement de la Faculté des sciences de Paris.

Vu et approuvé :

Paris, le 27 juin 1892

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 27 juin 1892.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.



SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

SUR LA VALENCE DES ATOMES

Vu et approuvé :

Paris, le 27 juin 1892.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 27 juin 1892.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE THÈSE

	<i>Pages</i>
Historique-introduction	1

PREMIER CHAPITRE — MÉTHODE

Détermination des puissances réfractives des dissolutions	10
Calcul du pouvoir réfringent.....	21
Détermination des titres et des densités.....	23

DEUXIÈME CHAPITRE — DOCUMENTS

Variations du pouvoir réfringent d'un sel avec le titre de la dissolution.....	27
Pouvoirs réfringents d'un certain nombre de sels	41

TROISIÈME CHAPITRE — RÉSULTATS

Loi des pouvoirs réfringents moléculaires.....	80
Valences et pouvoirs réfringents.....	87
Poids optiquement équivalents.....	92
Analogie des faits qui précèdent avec d'autres phénomènes de la physique	94
Conclusions	101

SECONDE THÈSE

Proposition donnée par la Faculté.....	103
--	-----

